

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física I



**APLICACIONES DE PLUMAS DE ABLACIÓN DE
SEMICONDUCTORES EN ÓPTICA NO LINEAL Y
SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

María Encina López Arias

Bajo la dirección de la doctora

Rebeca de Nalda

Madrid, 2013

Universidad Complutense de Madrid



Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Física I

Tesis Doctoral

Aplicaciones de plumas de ablación de semiconductores en óptica no lineal y síntesis de nuevos materiales

Directora: Dra. Rebeca de Nalda

María Encina López Arias

Instituto de Estructura de la Materia

Instituto de Química Física Rocasolano

(CSIC)



Madrid 2013

A mis padres

Agradecimientos

Estas primeras líneas no podría no dedicarlas a expresar mi más sincero agradecimiento, personal y profesional, a la Dra. Rebeca de Nalda, quien durante estos años ha guiado y supervisado mi trabajo con gran rigor científico.

La ayuda en el análisis de parte de esta memoria, así como la labor experimental de la Dra. Margarita Martín merecen toda mi gratitud. Quiero agradecer también a la Dra. Marta Castillejo su enorme cooperación en la materialización de esta tesis.

Agradezco a los doctores Mohamed Oujja y Mikel Sanz su inestimable contribución, destacando su empeño y dedicación en la parte experimental, que han sido fundamentales.

Quisiera expresar también mi agradecimiento a los Doctores Luis Bañares, Salvatore Amoruso y Jon Marangos y a sus respectivos grupos por brindarme la oportunidad de trabajar en sus laboratorios y por su cooperación en esta memoria.

Gracias a todas las personas que han realizado las medidas de caracterización de esta tesis, en particular a Esther Rebollar y María Jadraque, en los servicios ubicados en los institutos de Química Física Rocasolano, Ciencia y Tecnología de Polímeros, Estructura de la Materia, Ciencias agrarias del CSIC, en el departamento de Física de la universidad Federico II de Nápoles y en el CAI de Difracción de Rayos X de la UCM. Agradezco su ayuda al personal del IQFR y del IEM y al CSIC por una beca JAE.

A Luis Cerdán y Susana Pérez, debo darles las gracias por ser mucho más que compañeros. Merecen también una mención especial el resto de miembros de mi grupo.

Gracias a once personas muy importantes que conocí allá por el año 2000 en Salamanca. En Madrid también he conocido a mucha gente, pero si me alegro de haber conocido a alguien es a ti Vero, gracias. A lo mejor y más especial que me ha pasado en 2013 solo puedo decirle djeredjef Fallou.

He querido dejar para el final mi agradecimiento más importante, a mi familia, en especial a mis padres y mi hermana. Todo lo que os pudiera decir es poco, gracias.

Índice General

Summary	13
Capítulo 1 Introducción.....	19
1.1 Ablación	19
1.1.1 El proceso de ablación: mecanismos y escalas de tiempo.....	20
1.1.2 Efecto de la longitud de onda.....	26
1.1.3 Ablación de semiconductores	28
1.2 Expansión del plasma	30
1.3 Especies con tamaños intermedios.....	33
1.3.1 Propiedades de partículas con tamaños intermedios	33
1.3.2 Agregados de semiconductores.....	34
1.3.3 Generación de partículas con tamaños intermedios por ablación láser.....	36
1.4 Materiales	38
1.5 Presentación del trabajo	42
1.6 Referencias.....	44
Capítulo 2 Sistemas experimentales.....	51
2.1 Experimentos de espectrometría de masas.....	51
2.1.1 Esquema global del experimento y metodología.....	51
2.1.2 Sistemas láser	53
2.1.2.1 Láseres de ablación	53
2.1.2.1.1 Láser de Nd:YAG de baja potencia.....	53
2.1.2.1.2 Láser de Nd:YAG de alta potencia.....	56
2.1.2.1.3 Láser de excímero de XeCl.....	56
2.1.2.1.4 Láser de Ti:zafiro de pulsos ultracortos	57
2.1.2.2 Láseres de postionización	58
2.1.2.2.1 Láser de excímero de XeCl.....	58
2.1.2.2.2 Láser de excímero de F ₂	59

2.1.3 Máquinas de espectrometría de masas	59
2.1.3.1 Máquina de tiempo de vuelo lineal	59
2.1.3.2 Máquina de tiempo de vuelo de tipo reflectrón	66
2.1.4 Procedencia y preparación de las muestras.....	68
2.2 Experimentos de espectroscopia de emisión óptica y generación de armónicos con pulsos de nanosegundos	69
2.2.1 Esquema global del experimento y metodología	69
2.2.2 Sistemas láser	70
2.2.2.1 Láser de ablación	70
2.2.2.2 Láser de prueba	71
2.2.3 Cámara de de vacío.....	72
2.2.4 Sistema de detección.....	73
2.2.5 Sincronización y adquisición de datos.....	74
2.3 Experimentos de espectroscopia de emisión óptica con pulsos de femtosegundos	77
2.3.1 Esquema global del experimento y metodología	77
2.3.2 Sistema láser de pulsos ultracortos.....	78
2.3.3 Cámara de vacío.....	81
2.3.4 Detección de las emisiones espontáneas	82
2.3.5 Sincronización y adquisición	84
2.4. Experimentos de deposición con láser pulsado (PLD).....	85
2.4.1 Esquema global del experimento y metodología	85
2.4.2 Técnicas de análisis <i>ex-situ</i> de los depósitos	87
2.4.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica.....	87
2.4.2.2 Microscopia electrónica de barrido ambiental	90
2.4.2.3 Difracción de Rayos X	92
2.4.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica.....	95
2.4.2.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia.....	97

2.4.2.6 Espectroscopia de absorción.....	100
2.5 Ubicación de los sistemas experimentales	101
2.6 Referencias	102
Capítulo 3 Caracterización de la pluma de ablación.....	105
3.1 Introducción	105
3.2 Resultados	107
3.2.1 Determinación de los umbrales de ablación.....	107
3.2.2 Caracterización de la pluma de ablación por espectroscopia óptica de emisión	111
3.2.2.1 Pulsos de nanosegundos	111
3.2.2.1.1 Identificación de especies y dinámica.....	111
3.2.2.1.2 Parámetros termodinámicos	118
3.2.2.2 Pulsos de femtosegundos	121
3.2.2.2.1 Identificación de especies y dinámica.....	121
3.2.2.2.2 Parámetros termodinámicos	126
3.2.3 Caracterización de la pluma de ablación por espectrometría de masas....	127
3.2.3.1 Ablación directa.....	127
3.2.3.1.1 Pulsos de nanosegundos	127
3.2.3.1.1.1 Identificación de especies y grado de agregación	127
3.2.3.1.1.2 Distribución y comportamiento frente a la fluencia	132
3.2.3.1.2 Pulsos de femtosegundos	135
3.2.3.2 Postionización	138
3.2.3.2.1 Identificación y composición.....	140
3.2.3.2.2 Dinámica.....	142
3.3 Discusión	145
3.4 Referencias	153

Capítulo 4 Generación de armónicos en plumas de los semiconductores CdS y ZnS 157

4.1 Introducción	157
4.1.1 Óptica no lineal: Generación de armónicos.....	157
4.1.2 Armónicos de alto y bajo orden.....	160
4.1.3 Armónicos en plumas de ablación	162
4.2 Resultados	166
4.2.1 Identificación de la naturaleza de los armónicos emitidos	166
4.2.2 Estudio espacio-temporal.....	172
4.2.3 Comportamiento frente a la energía de ablación.....	183
4.2.4 Eficiencias típicas de generación del tercer armónico	186
4.3 Discusión	188
4.4 Referencias	194

Capítulo 5 Deposición por Láser Pulsado de los semiconductores CdS y ZnS 199

5.1 Introducción	199
5.1.1 La técnica	199
5.1.2 El proceso de PLD: ablación, expansión y deposición	201
5.1.3 Estudios previos de PLD de CdS y ZnS.....	204
5.2. Resultados	207
5.2.1 PLD con pulsos láser de nanosegundos	207
5.2.1.1 Condiciones experimentales.....	207
5.2.1.2 Morfología (ESEM y AFM).....	208
5.2.1.3 Cristalinidad (XRD).....	220
5.2.2 PLD con pulsos láser de femtosegundos	224
5.2.2.1 Condiciones experimentales.....	225
5.2.2.2 Resultados	227
5.2.2.2.1 Morfología (AFM y ESEM)	227

5.2.2.2.1.1 Nanopartículas aisladas	227
5.2.2.2.1.2 Películas	236
5.2.2.2.2 Cristalinidad (XRD).....	243
5.2.2.2.3 Análisis composicional (XPS)	247
5.2.2.2.4 Propiedades ópticas de absorción y fotoluminiscencia	249
5.3 Discusión	252
5.4 Referencias	263
Conclusiones	269
Lista de publicaciones	273

Summary

Pulsed laser ablation of solid targets is a well established technique that provides a simple method to obtain a broad range of species -neutral atoms and molecules, highly charged species, radicals, clusters, nanoparticles, etc- in the gas phase through the rapid evaporation caused by irradiation and the subsequent expansion, be it in vacuum or in controlled atmospheres. Ablation plumes often constitute compositionally complex media, and open new routes for the characterization of exotic species and the synthesis of new materials.

This work concentrates on the characterization of ablation plumes of two II-VI wide bandgap semiconductors, CdS and ZnS, and has been focussed on two fields: their nonlinear optical behavior, through the study of harmonic generation (HG), and their application as precursors in pulsed laser deposition (PLD) experiments of nanostructured thin films of CdS and ZnS. It has been a particular aim of this work to perform a detailed study of the role of the pulsed laser characteristics on the compositional and dynamical features of the plumes, and thus on the HG process and the structure and composition of PLD films. Wavelengths in the visible range and the ultraviolet range have been chosen to examine the effect of laser irradiation with photons of energies above (UV) or below (visible) the optical bandgap of the materials. Additionally, we have employed laser pulses of temporal durations either in the nanosecond (10^{-9} s) or in the femtosecond (10^{-15} s) range, and this has allowed us to work in very different regimes with respect to the temporal scales that characterize the ablation process, and also in very different laser intensity regimes.

In the first section, a characterization of laser-induced CdS and ZnS plumes was performed through the determination of ablation thresholds, a compositional analysis based on mass spectrometry (MS) and a measurement of optical spontaneous emissions (OES) from the plume, which provides temporally and spatially resolved information on composition, dynamics and degree of ionization and electronic excitation.

Very moderate differences in ablation threshold were obtained for the complete set of conditions explored, with threshold fluence values in the 0.1 - 0.3 J/cm² range for both CdS and ZnS in the two spectral regions explored, and both for femtosecond and nanosecond pulses. An important result is that, for short laser pulses, the ablation

fluence threshold obtained is independent of wavelength, contrarily to long pulses, for which the expected lower fluence thresholds for photon energies above the bandgap are obtained.

Optical emission spectroscopy (OES) and mass spectrometry (MS) provided rich information on the CdS and ZnS plumes obtained under different irradiation conditions. In OES experiments, emissions in the visible region from neutral atoms and singly charged ions were detected, with spectral, spatial and temporal resolution. The degree of electronic excitation provides estimates of the temperature in the medium, provided that local equilibrium conditions can be assumed. Values in the range of 5000 K - 10000 K were obtained for nanosecond irradiation, and somewhat lower for femtosecond irradiation. The electronic density values can be extracted from the measurement of the Stark broadening of the peaks, caused by electron collisions; the values obtained for ZnS and CdS at both wavelengths were similar, around 10^{15} cm^{-3} in the proximity of the surface. At these electron densities, it is plausible that local thermodynamic equilibrium is reached, mediated mainly by frequent electron collisions.

Mass spectrometry studies were performed in a time-of-flight (TOF) apparatus where ions produced by ablation with nanosecond and femtosecond ablation pulses, both in the visible (532 nm) and in the UV (266 nm), were mass separated and detected. These studies revealed a complex composition of the plume, with atomic species and stoichiometric and non stoichiometric clusters with excess and deficiency of S for CdS and with deficiency of S for ZnS. A clear result of the work is that long-pulse irradiation favors aggregation, and this trend is further enhanced in the visible range with respect to the UV. Also, the semiconductor ZnS presented a higher ratio of clusters/atomic species than CdS, which indicates a higher tendency of ZnS to aggregation. The most massive cluster found for CdS under visible irradiation with a mass corresponding to 5000 a.m.u. was $(\text{CdS})_{34}$. For ZnS under visible irradiation the most massive cluster detected was $(\text{ZnS})_{10}$ with a corresponding mass of 960 a.m.u. Statistical distributions, with only anomalous frequencies for magic numbers (particularly stable aggregates) were found. Significantly lower aggregation was found for UV pulses, and also for femtosecond ablation.

The experiments of postionization of the plume with a second laser, allowed us to investigate the dynamics and identify neutral species in the plume. The dynamical study with a postionization laser showed that light species like S, S_2 , Cd and Cd_2 present similar speeds. This is an indication that the aggregation of smaller species is

likely to take place in the plume, as similar velocities is a desirable condition for collisions and consequent clusterization.

As an alternative, far less conventional method for plasma diagnosis, we have conducted experiments on harmonic generation (HG) that employ CdS and ZnS ablation plasmas as the nonlinear medium. The fundamental laser beam was a near-infrared ($1.064\ \mu\text{m}$) nanosecond pulse that was focussed near the axis of the plasma caused by ablation with a separate (UV or visible) nanosecond pulse near the surface of the target. Third (355 nm) and fifth (213 nm) harmonics of the fundamental were emitted collinearly, and were separated from the fundamental and detected, with a methodology allowing for both spatial and temporal resolution. This study has allowed us to explore in detail the nonlinear behavior of this complex, multicomponent medium.

The study of the temporal and spatial behavior of the harmonic emission revealed the presence of distinct compositional populations in these complex plasmas. Species ranging from atoms to nanometre-sized particles were identified as emitters, and their nonlinear optical response could be evaluated separately due to strongly different temporal behavior at fixed distances from the target. The exploration of the different regions of the plasma and the discrimination of emitters was possible using adequate geometries and different delays between the two laser pulses (ablation and driving laser).

It is interesting to note that HG, used as a diagnostic tool, provided results compatible with those obtained in MS-TOF experiments. At short distances from the target, atomic species are mostly responsible for harmonic generation at early times, while clusters and nanoaggregates mostly contribute at longer times. As we observed in the mass spectrometry studies, the composition of these plasmas is different depending on the ablation laser wavelength. For photon energies above the material bandgap, atomic species dominate the spectrum, however photon energies below the bandgap favor the formation of more massive species, both clusters and nanoparticles. Nanoaggregates were only detected in the visible irradiation of ZnS; this plume showed a complex composition with three populations responsible for the harmonic generation at different times. This, together with the mass spectrometry studies, constituted further evidence for the higher aggregation degree of ZnS compared to CdS.

In the synthesis of new materials the ablation plume of semiconductors ZnS and CdS was used to fabricate deposits of isolated nanoparticles and thin films by pulsed laser

deposition (PLD) using radiation in the UV and visible with femtosecond and nanosecond pulses. The samples were fabricated under vacuum conditions in all cases, by placing a substrate, typically Si (100), at a fixed distance from the bulk target. The target was laser irradiated, and the ejected material by repetitive laser shots was deposited on the substrate. Isolated nanoparticles were fabricated using a low number of irradiation pulses. Upon repetitive target irradiation, the isolated nanoparticles assembled to form a nanostructured film whose properties were compared for both regimes and materials. PLD offered us the possibility to control the properties of the deposits through the choice of the wavelength, pulse duration, number of shots on the target surface and substrate temperature in the case of ns ablation. The effect of these parameters on the surface structure was characterized by environmental scanning electron microscopy (ESEM) and atomic force microscopy (AFM). The crystallinity of deposits was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and their stoichiometry was studied by X ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). UV-vis absorption spectra of deposits on glass and room temperature photoluminescence spectra were recorded.

In the "isolated nanoparticles" regime, it was checked that the particles did not show any tendency to present larger sizes for higher number of pulses, and nanoparticles were found to be oblate, with 10-20 nm diameter, and 2-4 nm in height. Beyond this regime, however, we obtained deposits consisting of nanostructured films, with typical thicknesses in the range of 20-200 nm. Overimposed on the film surface, medium-size aggregates (~100 nm) were found in all conditions except nanosecond UV irradiation which produced the smoothest surfaces both for CdS and ZnS. The surface structure of the films showed rugosity in the ~30 nm scale. Size distributions were relatively large, with lognormal character in most cases, and ZnS films showing more heterogeneous sizes than CdS.

The crystalline structure found for films fabricated in the ns regime is congruent with that of the initial target material, CdS deposits presenting a hexagonal structure and ZnS deposits a cubic structure. In the femtosecond regime, however, we found indications that in the UV, the crystalline phase and stoichiometry of the films differ from those of the targets while in the visible the deposits keep their structural and chemical characteristics. Nanocrystallite sizes were also calculated using the Scherrer equation.

XPS spectra were recorded in the nanostructured films fabricated with fs pulses. While irradiation in the visible of both materials presented a stoichiometry 1:1, irradiation in

the UV revealed deficiency of Cd for CdS, and excess of Zn for ZnS. This shows that, to some extent, the stoichiometry transfer from the bulk to the film can be controlled through changes in laser parameters.

The UV-Vis absorption spectra of deposits of thin films fabricated with fs pulses were measured in the 250 – 800 nm range and showed no significant differences between those recorded on deposits grown under visible and UV irradiation. Absorption spectra revealed a high transparency of deposits for wavelengths longer than the absorption threshold. Tauc plots allowed us to estimate the band gaps of deposits for both materials; the values obtained presented no significant blue shift compared to the bulk material. This is compatible with the morphological studies, which revealed sizes beyond which confinement effects can be expected. Photoluminescence studies revealed excitation decay routes both in the band edge (recombination of the exciton) and through defect states.

In summary, this work contains a study where a wide range of techniques have been directed at the understanding of the laser ablation process, expansion in vacuum and deposition of two semiconductor materials, CdS and ZnS. The properties of the ejecta have been explored in very different laser ablation regimes, ranging from the ultraviolet to the visible range of the spectrum, and with pulse durations in the femtosecond versus nanosecond time scales. The range of ablation mechanisms, coupled to important differences in the expansion (with regards to densities, probability of electron impact, aggregation, kinetic energy distributions, etc) give rise to ablation plumes that constitute diverse media, and therefore can be used as precursors for controlled generation of harmonics and deposition of nanostructures and films of these materials. Some examples of the degree of control that can be attained are shown in this work. Additionally, harmonic generation has demonstrated great promise for the diagnosis of complex ablation plumes. In many cases, its lack of species selectivity can be compensated by its universality, simple implementation and capacity for the spatiotemporal exploration of the medium.

Capítulo 1 Introducción

1.1 Ablación

La ablación láser de un material semiconductor es el evento inicial de todos los estudios llevados a cabo en este trabajo de Tesis Doctoral, y la investigación de los mecanismos de interacción láser-materia involucrados en este proceso, la posterior dinámica de las especies eyectadas, la posibilidad de diagnóstico de tal dinámica con métodos de óptica no lineal, y las características del material depositado por interposición de un sustrato en la expansión, son los objetos fundamentales de este estudio. El trabajo se centra en el estudio de sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de zinc (ZnS), dos semiconductores de tipo II – VI de banda prohibida ancha con numerosas aplicaciones especialmente optoelectrónicas.

La ablación láser se produce cuando un pulso láser, con intensidades superiores a 10^6 W/cm², incide sobre la superficie de un material sólido o líquido. A intensidades inferiores, el material es calentado por la energía láser absorbida y se evapora o sublima; sin embargo, a intensidades láser más altas, parte del material irradiado se convierte en un plasma, esto es, alcanza cierto grado de ionización. La interacción del láser con el material produce la evaporación y eyección de parte del mismo y genera típicamente una pluma de ablación luminiscente en la cual están presentes especies neutras en estado fundamental, iones y electrones. El término "plasma" está referido propiamente al material ionizado, mientras que la palabra "pluma" suele hacer referencia a la región desde la que se observan emisiones luminiscentes. En este trabajo usaremos ambos términos con cierta laxitud, ya que en la literatura las fronteras son a menudo difusas y en todo caso no constituyen el objeto de nuestro estudio. Esta pluma se expande en todas direcciones, pero orientada preferencialmente en la dirección normal a la superficie de la muestra, con una distribución en general composicionalmente compleja y variable (por procesos de fragmentación, agregación, ionización, etc.), y distribuciones de energía cinética y angulares que dependen críticamente del material ablacionado, la atmósfera en la que tiene lugar el proceso y las características de los pulsos láser que inician el proceso.

El análisis del plasma inducido por láser puede realizarse tanto con espectrometría de masas como con técnicas ópticas [1, 2]. Existen estudios de ablación sobre gran número de materiales en fase sólida y líquida: polímeros [3], metales [4, 5], semiconductores [6], dieléctricos [5], etc. La ablación láser posee numerosas

aplicaciones; algunos ejemplos notables son la cirugía refractiva [7], la modificación y procesamiento de materiales [8, 9], la síntesis de materiales por Deposición por Láser Pulsado PLD (especialmente crecimiento de láminas delgadas de materiales superconductores de alta temperatura [10, 11]), etc. Desde el punto de vista analítico, la ablación láser puede ser aplicada a casi todo tipo de muestras: geológicas, metálicas, etc. y permite su microanálisis sin producir daños apreciables en la muestra.

Los mecanismos fundamentales de la ablación láser solo se han conseguido describir parcialmente, puesto que la ablación implica casi siempre llevar el sistema material a estados muy alejados del equilibrio y por tanto de difícil diagnóstico. Este proceso depende de las propiedades termofísicas del material y de los parámetros láser, además de que conlleva interacciones sólido-láser y la formación de un plasma y su expansión asociadas a una física y una hidrodinámica complejas. La dinámica de los iones y los electrones en la pluma también presenta gran complejidad, ya que está determinada por campos eléctricos inhomogéneos autogenerados en el propio plasma [12].

En las siguientes secciones se discutirán los mecanismos del proceso de ablación y se describirá el propio proceso en función de la duración del pulso láser y la longitud de onda. La última sección está dedicada a la ablación de materiales semiconductores.

1.1.1 El proceso de ablación: mecanismos y escalas de tiempo

La interacción inicial de la luz de un haz láser con un sólido es una interacción fotón - sistema electrónico, de modo que se inducen transiciones desde la banda de valencia del sólido, desde estados de superficie o de defectos, y desde estados de la banda de conducción. La naturaleza de esta excitación electrónica inicial depende esencialmente de la energía del fotón y de la estructura electrónica del sólido. La Tabla 1 muestra de forma esquematizada las secciones eficaces típicas de este conjunto de procesos.

Energía por fotón	Transición electrónica inicial	Sección eficaz aproximada σ^n ($\text{cm}^2\text{s}^{-(n-1)}$)
$h\nu > E_{\text{gap}}$	Transiciones banda-banda de un solo fotón en el sólido masivo	$\sim 10^{-17}$ para transiciones directas, menor para transiciones indirectas
	Transiciones que implican estados de superficie	$\sim 10^{-17}$ para transiciones directas, menor para transiciones indirectas
$h\nu < E_{\text{gap}}$	Transiciones banda-banda multifotónicas de orden n (resonantes o no resonantes)	$\sigma^2 \sim 10^{-34} - 10^{-50}$ $\sigma^3 \sim 10^{-51} - 10^{-80}$ $\sigma^4 \sim 10^{-68} - 10^{-140}$ Las transiciones resonantes son mayores que las no resonantes en un factor $10^{4n} - 10^{8n}$
	Transición de un solo fotón que implica estados de superficie	$\sim 10^{-17}$ para transiciones directas, menor para transiciones indirectas
	Transición de un solo fotón que implica estados de defectos	$\sim 10^{-20} - 10^{-16}$

Tabla 1 Mecanismos de interacción fotón-sólido y secciones eficaces. Tomado de [13].

Los mecanismos de ablación han sido estudiados en especial detalle en el caso de los metales [4, 12, 14]. En ellos, el proceso inicial es la absorción de luz por electrones libres, es decir, un proceso de Bremsstrahlung inverso [8]. Tras la absorción inicial, se ponen en marcha mecanismos de termalización, y es en este paso donde las escalas de tiempo juegan un papel determinante. El proceso más rápido es la termalización del propio subsistema electrónico, seguido por la interacción electrón-fonón que transfiere energía a la red cristalina, y finalmente la disipación de calor por conducción en la propia red y por el paso de parte del material a la fase gas. Estos procesos poseen escalas de tiempo características, que hay que comparar con la duración de los propios pulsos láser, y la relación entre ellas determina el régimen en el que se produce la ablación.

Típicamente, con **pulsos de nanosegundos** la duración del pulso láser es mayor que todos los tiempos de termalización del sólido. En este caso, el sistema puede considerarse en equilibrio en cada momento, es decir, caracterizado por una sola temperatura. El pulso produce calentamiento de la superficie, hasta que se llega a la temperatura de fusión, y posteriormente, de evaporación. En este caso la difusión de calor en el sólido es importante, pues constituye la principal ruta de disipación [15]. Puede verse que, para este caso, la fluencia necesaria para que haya una ablación significativa viene dada por [16]:

$$F > F_{th} \sim \rho \Omega D^{1/2} \times \tau_L^{1/2} \quad (1)$$

donde F_{th} hace referencia a la fluencia umbral, ρ es la densidad del medio, Ω es el calor específico de evaporación, D el coeficiente de difusión térmica y τ_L , la duración del pulso láser. Se observa que en este régimen la fluencia necesaria para producir ablación escala con la raíz cuadrada de la duración del pulso láser.

Este mecanismo se denomina a menudo *mecanismo térmico*, al producirse de forma prácticamente instantánea la transferencia de la energía láser de los estados electrónicos excitados, que han absorbido directamente la radiación láser incidente, a los modos vibracionales de la red. Esta transferencia genera un aumento local de temperatura que es proporcional a la fluencia láser, y da lugar a la vaporización del material y la eyección de partículas desde la superficie [17]. La emisión de partículas comienza cuando la temperatura es máxima (al final del pulso láser) y continúa hasta que la temperatura decrece, por lo que el proceso de emisión de partículas es bastante más largo que el propio pulso láser. Si el mecanismo dominante en el proceso de ablación es térmico, la energía cinética de las partículas eyectadas sigue una distribución de Maxwell-Boltzmann.

Otra característica importante de la ablación con pulsos de nanosegundos es que el material eyectado interacciona con el pulso láser que todavía no ha finalizado. La absorción de radiación por parte del material ya eyectado da lugar a la formación de una fina capa de vapor ionizado de 10-100 μm sobre la superficie de la muestra y a la atenuación del haz láser. Más tarde la expansión adiabática de la pluma se produce en todas direcciones, preferencialmente en la normal a la superficie de la muestra [18]. Es importante hacer notar que una característica de la ablación con pulsos de nanosegundos es que, al pasar el material por la fase líquida, los cráteres son a menudo irregulares, haciendo del procesado fino por láser una tarea difícil.

Mencionaremos aquí otro mecanismo que es en ocasiones responsable de la ablación en sistemas no metálicos, y que se suele conocer como *mecanismo fotoquímico*. Este mecanismo tiene lugar cuando existe una acumulación de energía en estados electrónicos antienlazantes durante tiempo suficiente para que pueda producirse la emisión de átomos y moléculas por la ruptura fotoquímica de enlaces. El exceso de energía tras la ruptura de los enlaces se disipa en los fragmentos ablacionados en forma de energía cinética e interna.

Las características de la ablación fotoquímica son las siguientes: no se produce daño térmico en la superficie, el cráter posee una geometría definida por el haz láser en la

zona de interacción [3], las partículas son emitidas con una distribución de velocidades no térmica y la emisión de partículas comienza y termina con el pulso láser (para el caso de pulsos largos).

La relación entre la duración del pulso láser, la longitud de onda y la conductividad térmica determina la competencia entre procesos fotoquímicos y procesos térmicos, que habitualmente coexisten, si bien suele ser uno de ellos el que predomina. Así en metales donde la transferencia de energía de electrones a la red es muy rápida, predominan los procesos térmicos, mientras que en el caso de materiales aislantes, la excitación láser puede crear estados electrónicos altamente excitados que vivan lo suficiente para producir una eyección no térmica de átomos y moléculas [19]. La ablación de polímeros suele obedecer a un mecanismo fotoquímico [3].

En el caso opuesto, en cuanto a escalas de tiempo, se sitúa la ablación con **pulsos láser de femtosegundos**. En la escala de tiempo de los femtosegundos, la energía láser es depositada en un tiempo inferior al necesario para que se produzcan transferencias de energía en el sólido, lo que da origen a efectos de confinamiento de importantes cantidades de energía y conduce a la materia a un estado de no equilibrio extremo que finalmente da lugar a la eyección de material desde la superficie del material.

Esta situación se ha modelizado a menudo en la literatura a través de un modelo de dos temperaturas, la temperatura electrónica y la temperatura de la red [20, 8]. Con pulsos láser del orden de los femtosegundos, no hay tiempo para que haya un enfriamiento importante del sistema electrónico durante la presencia de la radiación, ya que se ha visto que los tiempos característicos para que exista transferencia de calor de los electrones a la red se sitúa en el rango 1 - 10 ps [8, 21, 22, 23].

Según el modelo de dos temperaturas, en su versión simplificada (ignorando la conductividad térmica del subsistema electrónico), las fluencias necesarias para que el proceso de ablación sea significativo vienen dadas por:

$$F_{\alpha} > F_{th} \exp(\alpha z) \quad (2)$$

donde $F_{th} \sim \rho\Omega/\alpha$ es la fluencia umbral para la evaporación con pulsos de femtosegundos, α es el coeficiente de absorción y z es la dirección perpendicular a la superficie de la muestra.

En esa situación, la profundidad ablacionada por pulso L viene dada por

$$L \sim \alpha^{-1} \ln (F_a/F_{th}) \quad (3)$$

esto es, se da una relación logarítmica entre la fluencia empleada y la profundidad de ablación.

Es importante hacer notar asimismo que, debido a la brevedad de las escalas de tiempo en este caso, el proceso puede considerarse como una transición directa sólido-vapor, o plasma-vapor, ya que la red se calienta en unos pocos picosegundos. En primera aproximación, no existe fase líquida, de modo que el procesado de sólidos con láser de femtosegundos tiende a ser más preciso, con cráteres de estructura bien definida. Adicionalmente, en este caso no existe interacción entre las especies inicialmente ablacionadas y el pulso láser.

En la irradiación con pulsos cortos hay que tener en cuenta una última consideración: en primera aproximación, independientemente de la duración del pulso, para extraer un átomo de un sólido y pasarlo a fase vapor es necesario proporcionar una energía superior a la energía de enlace de ese átomo, y por tanto, es de esperar que las fluencias requeridas, con pulsos largos o cortos, sean similares [5]. Dado que la duración de los pulsos cortos típicos (que vamos a situar alrededor de los 100 fs) es 10^5 veces más corta que los pulsos de nanosegundos (10 ns), para las mismas fluencias el material estará sometido a intensidades 10^5 veces mayores con irradiación de femtosegundos. Esto implica que para un caso concreto en el que fueran necesarias intensidades de 10^8 - 10^9 W/cm² para producir ablación con pulsos de 10 ns, las intensidades equivalentes de un pulso de 100 femtosegundos serían de 10^{13} - 10^{14} W/cm². Cualquier material sometido a esas intensidades sufre una ionización masiva ya al comienzo del pulso láser, independientemente de su carácter metálico o dieléctrico. Por ello, se observa que el proceso de ablación con pulsos cortos posee características muy similares para distintos materiales, al contrario que la ablación con pulsos de nanosegundos.

Cuando el sistema comienza a absorber la radiación incidente sufre una expansión para liberar la presión termoelástica producida por el calentamiento a volumen constante y libera ondas de presión. La densidad de energía absorbida disminuye al aumentar la profundidad en el material. La velocidad de expansión de los átomos está determinada por los gradientes de presión que produce la radiación láser en el material con respecto al vacío. La densidad de energía de la radiación incidente se reparte en el interior del material dando lugar a una distribución de densidades irregular, lo que favorece que en la ablación láser con pulsos ultracortos coexistan diferentes mecanismos de ablación dependientes de la densidad de energía.

Pérez y Lewis [24, 25] desarrollaron un modelo bidimensional de dinámica molecular para describir la ablación con pulsos de femtosegundos. Este modelo es capaz de describir los mecanismos de espalación, nucleación homogénea, fragmentación y vaporización, que pueden tener lugar simultáneamente en la ablación con pulsos de femtosegundos. Consideraron cientos de capas atómicas en las que los átomos interaccionan entre sí a través de un potencial de Lenard-Jones. Esta ecuación permite calcular las trayectorias termodinámicas que dan lugar a los cuatro mecanismos de ablación mencionados anteriormente.

El mecanismo de **espalación** se debe a la existencia de defectos creados por las ondas de presión y es efectivo a fluencias justo por debajo del umbral de ablación. Una vez que se transfiere la energía la temperatura de la superficie aumenta drásticamente produciendo un estrés sobre la superficie que penetra en la muestra creando defectos y produciendo la eyección de capas de material. Las ondas de presión llevan al material a un estado mecánicamente inestable y provocan la fractura del sólido. El calentamiento a volumen constante conduce al sistema a una temperatura termodinámicamente crítica todavía en fase sólida a lo que el sistema responde con un enfriamiento y entra en una fase sólido-vapor. A altas fluencias la amplitud de las ondas de presión disminuye, por lo que en este régimen de fluencias el mecanismo de espalación no tiene relevancia.

La **explosión de fase** se produce a altas densidades de energía. Cuando las densidades son muy altas la relajación del sistema no tiene lugar en estado sólido, sino que se produce en una fase metaestable líquido-vapor, donde la presión del líquido es inferior a la presión de vapor de saturación. Cuando esto ocurre la fase líquida deja de ser la más estable porque la energía libre de la fase gas es menor que la de la fase líquida, dando lugar a que los dominios de la fase gas comiencen un

proceso de nucleación homogénea en el interior del líquido. Si la velocidad de nucleación es lo suficientemente alta, la ablación puede deberse a la rápida transición de un estado líquido supercalentado a una mezcla de partículas en fase líquida y gas.

La **fragmentación** es el proceso por el cual un sistema homogéneo se descompone en agregados, o *clusters*, como resultado de un impacto o una expansión. En la fragmentación fotomecánica, el estrés interno inducido por el calentamiento isocórico se transforma en tensión superficial durante la expansión; cuando la energía elástica iguala a la energía superficial que tendría la muestra aislada, el exceso de energía elástica se transfiere a la superficie y causa una fragmentación. En este mecanismo no tiene lugar un cambio de fase, por lo que puede producirse en condiciones supercríticas en las que la explosión de fase y la espalación no son posibles.

La **vaporización** ocurre a energías suficientemente altas, donde la capa superficial de la muestra queda completamente atomizada y se expande a altas velocidades. Durante la relajación termodinámica, el sistema nunca alcanza la coexistencia de las fases líquido-vapor. El mecanismo de vaporización puede verse como una descomposición de las capas más superficiales cuando la energía que recibe el sistema es aproximadamente igual o ligeramente superior a la energía de cohesión del material. En este mecanismo, sólo un bajo porcentaje de átomos pasa a formar parte de *clusters*.

El caso de la ablación con **pulsos de picosegundos** se sitúa en un régimen intermedio entre los dos descritos, en el que típicamente, para metales, la duración del pulso es menor que los tiempos característicos de calentamiento de la red, pero más largos que el tiempo de enfriamiento del subsistema electrónico [8]. En este caso, el sólido pasa por estados alejados del equilibrio, y comparte algunas características importantes, como la dependencia frente a la fluencia, con la ablación con femtosegundos, pero en cambio es habitual encontrar fases líquidas importantes. Este caso no será tratado aquí en extensión, ya que en esta Tesis Doctoral no realizamos experimentos en este régimen intermedio.

1.1.2 Efecto de la longitud de onda

Los mecanismos de ablación, así como la composición y dinámica resultante de la pluma, dependen de la longitud de onda del láser de ablación. La variación de la

longitud de onda y la energía láser afecta al tamaño de las partículas presentes en la pluma, su distribución angular y su velocidad [26, 27, 28]. Dado que los fotones asociados a una longitud de onda más corta son más energéticos que los asociados a una longitud de onda más larga, los primeros pueden provocar la ruptura de enlaces y procesos de ionización más fácilmente. Esto implica que mientras los mecanismos de ablación producidos por longitudes de onda largas tienden a ser térmicos, esto puede no ser el caso para longitudes de onda cortas. Hay que tener en cuenta además que las longitudes de onda UV presentan una menor profundidad de penetración óptica en el material, lo que proporciona una mayor energía por unidad de volumen ablacionado.

Para fluencias capaces de generar un plasma sobre la superficie, hay que tener en cuenta además el coeficiente de absorción del plasma, que viene determinado por la ecuación [29]:

$$\alpha_p = 3.69 \times 10^8 \left(Z^3 n_i^2 / T^{0.5} \nu^3 \right) [1 - \exp(-h\nu / k_B T)] \quad (4)$$

donde Z es la carga media del plasma, n_i la densidad de iones, T la temperatura, ν la frecuencia láser y k_B la constante de Boltzmann. Dado que $\alpha \sim n_i^2$ se deduce que la radiación láser sólo se absorbe en las zonas del plasma cercanas a la superficie, que son las zonas con mayor densidad iónica. Además, la frecuencia del láser, ν , debe ser mayor que la frecuencia del plasma ν_p : en caso contrario la radiación incidente es reflejada por el plasma. La densidad de iones y electrones en la pluma decrece con la distancia a la muestra, por lo que a largas distancias el plasma es transparente a la radiación láser.

La formación del plasma y sus propiedades también dependen de la longitud de onda. En un régimen de nanosegundos la formación del plasma puede producirse por dos procesos: uno de ellos es el bremsstrahlung inverso, en el que los electrones libres ganan energía cinética a través de la radiación del láser y de las colisiones con partículas. A fluencias muy altas el bremsstrahlung inverso puede llegar a apantallar la muestra impidiendo que la radiación llegue a ella. Las longitudes de onda más largas favorecen este proceso y disminuyen el ritmo de ablación. El otro proceso por el que se puede iniciar el plasma es la fotoionización de especies excitadas e ionización multifotónica de átomos en estado fundamental [29].

En general, cuanto menor es la longitud de onda, y para similar fluencia, puede esperarse que sea mayor la velocidad de ablación (cantidad de material ablacionado por pulso láser y por unidad de área). La velocidad de ablación depende de la longitud de onda, especialmente en muestras con una baja absorbanza óptica, y es un indicador del grado de acoplamiento entre la energía láser y el material.

El umbral de ablación de los materiales depende de la longitud de onda de ablación y de su coeficiente de absorción a esa longitud de onda, además de la energía de enlace, relacionado con el calor de vaporización. Típicamente, los umbrales de ablación para longitudes de onda cortas son inferiores a los umbrales para longitudes de onda largas [5, 26].

1.1.3 Ablación de semiconductores

En el caso de semiconductores la longitud de onda de ablación es un factor determinante. Con fotones con energías por encima del *bandgap* del material, la excitación electrónica se inicia por absorción de un solo fotón desde la banda de valencia a la banda de conducción; en el caso de que exista energía sobrante, ésta se transfiere a los fonones por interacciones con la red en pocos picosegundos. Por lo tanto, la absorción de un fotón produce excitaciones tanto electrónicas como vibracionales en la superficie del sólido irradiado que conducen a la emisión de partículas.

Si las energías por fotón están por debajo del gap del material semiconductor, la excitación electrónica inicial puede tener lugar a través de transiciones multifotónicas resonantes o no-resonantes, con una sección eficaz muy baja (ver Tabla 1), o bien mediante transiciones de un solo fotón a través de estados de superficie o defectos [13, 30]. La probabilidad de las absorciones multifotónicas es baja, pero aumenta con la intensidad laser según I^N , siendo N el número de fotones de la transición, e I la intensidad del pulso láser. Los defectos superficiales tienen un papel muy importante en el comportamiento de la ablación láser, en particular cuando la energía del fotón está por debajo del *gap* del material [31].

Existen dos modelos que describen los procesos de ablación de materiales semiconductores con pulsos de femtosegundos. El modelo térmico [32] atribuye los cambios estructurales a un proceso de fusión en el que el subsistema electrónico se

equilibra con la red a través de un *scattering* electrón-fonón induciendo una transición sólido-líquido. Silvestrelli y colaboradores [33] desarrollaron un modelo teórico donde observaron que en la fusión por láser de Si, una alta concentración de electrones excitados modificaba las fuerzas interatómicas debilitando los enlaces covalentes del cristal. Bajo la acción de esta interacción modificada el sistema se transforma en un líquido metálico con propiedades diferentes a las del silicio líquido (l-Si). El modelo desarrollado por Silvestrelli se encuentra a mitad de camino entre el modelo de *annealing* del plasma (PA) [34], donde la fusión del material viene dada por el debilitamiento de los enlaces, y el mecanismo térmico (TM) [32], donde la temperatura de los iones también aumenta, aunque en este caso a través de un mecanismo diferente del de la transferencia directa de energía entre electrones e iones. En el modelo no térmico [35] el calentamiento es debido a la inestabilidad de la red cristalina en presencia de un plasma con una alta densidad de pares electrón-hueco. Si la densidad del plasma excede un valor crítico, la transformación del material a un estado líquido es posible en unos pocos periodos vibracionales. Este proceso tiene lugar homogéneamente en cualquier lugar donde se exceda el límite de estabilidad.

Existen numerosos estudios sobre la ablación de semiconductores y sus mecanismos. En un estudio sobre la ablación con pulsos cortos de semiconductores, Sokolowski y colaboradores [36] estudiaron la ablación láser de varios semiconductores y metales a través de microscopía ultrarrápida resuelta en tiempo donde identificaron las etapas de conversión del material sólido en un fluido caliente. Observaron que la ablación puede ser generalmente tratada como un proceso térmico rápido e identificaron los procesos termodinámicos e hidrodinámicos fundamentales durante la ablación a fluencias cercanas al umbral y antes de la formación del plasma.

También Sokolowski y colaboradores [35] llevaron a cabo estudios mediante espectroscopia resuelta en tiempo sobre el calentamiento térmico y no térmico del semiconductor GaAs bajo excitación láser con pulsos de femtosegundos. Observaron un calentamiento electrónico que tenía lugar en unos cientos de femtosegundos para grados de excitación altos y umbrales de 150 mJ/cm^2 para un proceso no térmico. Por debajo de este umbral el calentamiento tiene lugar en unos 100 ps y se trata de un proceso térmico.

1.2 Expansión del plasma

En la sección anterior se trataron esencialmente las primeras etapas del proceso de ablación, cuando puede considerarse que la capa de vapor, o plasma, sobre la superficie tiene un espesor menor que las dimensiones transversales del haz láser. En esta fase, la modelización teórica suele ser de una sola dimensión, la correspondiente a la profundidad. A medida que el plasma se expande en vacío o en una cierta atmósfera, adquiere un carácter tridimensional, con una forma y una distribución angular que dependen de las distribuciones cinéticas y composicionales originales y del tamaño de la región focal.

Para comprender los procesos que tienen lugar en la generación de armónicos y en la deposición por láser pulsado es necesario conocer las propiedades y características de la pluma de ablación, ya que ésta constituye el medio en el que tienen lugar los procesos de generación de armónicos por una parte y de agregación/fragmentación de las especies que llegan al sustrato por otra parte [18]. En todos los casos, el eje de la pluma es la dirección perpendicular a la superficie de la muestra, pero la simetría axial no está garantizada si el haz láser sobre la muestra no posee simetría circular [37, 38, 39]. La composición de la pluma varía durante su expansión debido a las colisiones entre partículas, y en el caso de pulsos suficientemente largos, debido también a la interacción de la pluma con el pulso láser.

La dinámica de una pluma de ablación producida por un láser en vacío puede ser comparada con la expansión de un chorro de gas a través de una válvula [40], aunque existen importantes diferencias tanto geométricas como relacionadas con las energías cinéticas de las partículas constituyentes. El problema se ha abordado abundantemente en la literatura, tanto teórica como experimentalmente [41, 42, 43, 44, 45]. Mencionaremos dos modelos propuestos en los años 90, el de Singh y Narayan [44] y el de Anisimov [43] para la expansión adiabática. El modelo de Singh y Narayan asume que en las primeras etapas de formación del plasma el proceso es isotérmico, y que la variación de la densidad del plasma sigue una distribución gaussiana. Este modelo describe razonablemente bien la expansión de la pluma en la dirección perpendicular a la muestra, pero en cambio ignora los gradientes espaciales de temperatura en el seno de la pluma, lo cual es inconsistente con los datos [46]. El modelo propuesto por Anisimov [43, 47] cuestiona la isoterminia del proceso y se basa en la expansión adiabática de un elipsoide de gas creado en el evento ablativo, asumiendo un flujo isentrópico. Esto es equivalente a asumir que no hay conducción

del calor entre distintas zonas de la pluma. En este modelo, la pluma tiene un frente determinado por los ejes X , Y y Z a un tiempo t , donde Z es el eje normal a la superficie (ver Figura 1). En superficies elipsoidales, se toma la densidad y la presión de la pluma como constantes.

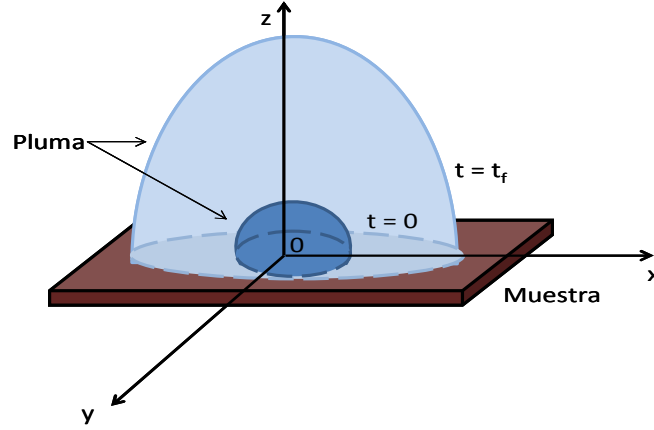


Figura 1 Esquema de un evento ablativo con expansión de un plasma representado para dos tiempos, $t = 0$ y $t = t_f$. Figura adaptada de [47].

Las condiciones iniciales del modelo para una nube de vapor en expansión con ejes X_0 , Y_0 y Z_0 que comienza su expansión tras la finalización del pulso láser a $t = 0$ son:

$$X(0) = X_0, Y(0) = Y_0 \text{ y } Z(0) = Z_0 \quad (5)$$

$$\frac{dX}{dt}(0) = 0, \frac{dY}{dt}(0) = 0, \frac{dZ}{dt}(0) = 0 \quad (6)$$

A partir de estas condiciones iniciales se asume que a $t = 0$ la energía térmica de la pluma es mucho mayor que la energía cinética. Los perfiles de densidad, presión y temperatura de la expansión adiabática según el modelo son los siguientes:

$$\rho(x, y, z) = \frac{M_p}{I_1(\gamma)XYZ} \left[1 - \frac{x^2}{X^2} - \frac{y^2}{Y^2} - \frac{z^2}{Z^2} \right]^{1/(1-\gamma)} \quad (7)$$

$$p(x, y, z) = \frac{E_p}{I_2(\gamma)XYZ} \left[\frac{X_0 Y_0 Z_0}{XYZ} \right] \left[1 - \frac{x^2}{X^2} - \frac{y^2}{Y^2} - \frac{z^2}{Z^2} \right]^{\gamma/(1-\gamma)} \quad (8)$$

$$T(x, y, z) = (5\gamma - 3)(\gamma - 1) / (2\gamma) \frac{E_p m}{k_B M_p} \left[\frac{X_0 Y_0 Z_0}{XYZ} \right]^{\gamma-1} \left[1 - \frac{x^2}{X^2} - \frac{y^2}{Y^2} - \frac{z^2}{Z^2} \right] \quad (9)$$

donde M_p es la masa de vapor, E_p la energía inicial, X , Y y Z las coordenadas espaciales, y la constante adiabática, k_B la constante de Boltzmann y m la masa de la especie constituyente de la pluma. Las expresiones de las integrales $I_1(\gamma)$ e $I_2(\gamma)$ se dan en la referencia [43].

El modelo de Anisimov considera que la temperatura en la frontera de la pluma es cero, al contrario que el modelo de Singh y Narayan, donde se consideraba que la temperatura era constante. A partir de los perfiles de densidad y la velocidad, el modelo de Anisimov y Singh y Narayan determinan las ecuaciones diferenciales que gobiernan la expansión de la pluma:

$$X(t) \frac{d^2 X}{dt^2} = Y(t) \frac{d^2 Y}{dt^2} = Z(t) \frac{d^2 Z}{dt^2} = A \left[\frac{X_0 Y_0 Z_0}{XYZ} \right] = \left[\frac{V_0}{V} \right]^{\gamma-1} \quad (10)$$

donde V_0 es el volumen inicial y V el volumen final.

Este modelo proporciona las variaciones espaciales de la velocidad de flujo, la densidad y la temperatura, a partir de las ecuaciones anteriores. A partir de ellas se pueden obtener los tiempos de llegada a un sustrato interpuesto en la expansión (situación de PLD), y puede obtenerse la distribución de tiempos de vuelo para una pluma dada. En la Figura 2 se muestra una gráfica de la variación de la velocidad de flujo, la densidad y la temperatura en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra:

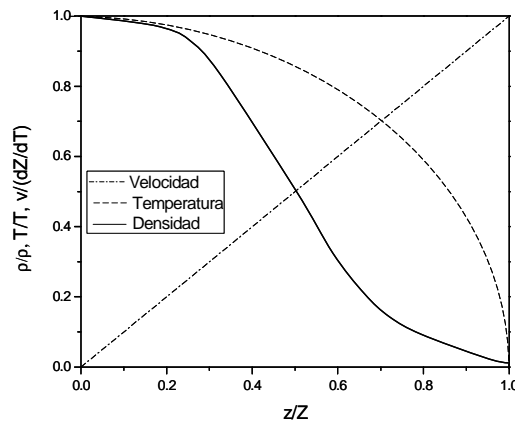


Figura 2 Variación espacial de la velocidad de flujo, la densidad y la temperatura en la dirección z perpendicular a la superficie de la muestra [18].

Este modelo simplificado ignora, entre otros fenómenos, el carácter a menudo multicomponente de la pluma. Esta cuestión ha sido abordada, por ejemplo, en [48] para una pluma con dos constituyentes, una ligera y otra pesada, donde se tienen en cuenta las colisiones elásticas entre ellas. En la literatura no existen ejemplos en los que se trate la expansión de plumas multicomponentes en el caso general y considerando colisiones reactivas. Por otra parte, el caso de expansiones frente a una atmósfera de gas, más complejo, sí ha sido abordado [49, 50], pero no lo trataremos aquí, por haberse desarrollado todos los experimentos descritos en este trabajo en condiciones de vacío.

1.3 Especies con tamaños intermedios

1.3.1 Propiedades de partículas con tamaños intermedios

Los agregados (*clusters*) o partículas de tamaños intermedios son especies compuestas por un número moderado de átomos, que presentan propiedades físicoquímicas diferentes tanto de sus constituyentes elementales como del mismo material en cantidades macroscópicas. El número de átomos para el que es adecuada esta terminología depende del material, y de la propiedad que se quiera evaluar, siendo lo habitual que se encuentre entre unos pocos y varios miles.

Estas especies, en el caso de los semiconductores y metales, poseen especial interés puesto que sus propiedades ópticas y eléctricas presentan una fuerte dependencia con el tamaño y la forma de los mismos [51]. Debido al confinamiento espacial que sufren los electrones en el núcleo del agregado, este sistema puede compararse con el de *la partícula en la caja*, de modo que cuanto menor es el núcleo del agregado, mayor es la separación de los niveles energéticos, tanto dentro de las bandas como entre ellas.

El efecto de reducir los tamaños a la escala nanométrica se ha estudiado abundantemente en metales [52, 53]. Las peculiares propiedades, especialmente ópticas, de los materiales compuestos por agregados metálicos, están relacionados con dos efectos: el efecto de confinamiento dieléctrico, que da lugar a un efecto de resonancia conocido como resonancia de plasmón de superficie de Mie [54, 55, 56] y el confinamiento cuántico, que se describirá más adelante.

Un ejemplo del comportamiento de metales de pequeñas dimensiones se presentó por Link y colaboradores [57], que estudiaron el confinamiento en nanopartículas metálicas de oro y plata. Las disoluciones coloidales de estas nanopartículas presentan un color característico debido a la absorción por parte del plasmón superficial. Este trabajo se centró en el estudio del efecto del tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas sobre el máximo de la absorción plasmónica y su ancho de banda. Además el análisis de la respuesta de la absorción plasmónica superficial debida a la excitación con pulsos de femtosegundos les permitió explorar la dinámica electrónica en estas nanopartículas.

1.3.2 Agregados de semiconductores

En el caso de un semiconductor cristalino, la excitación electrónica produce un par electrón-hueco (excitón) débilmente ligado y deslocalizado sobre una longitud superior a la constante de red. A medida que el tamaño de este cristal se aproxima al orden de la distancia del par electrón-hueco (radio del excitón de Bohr), se produce una cuantización de la energía y las propiedades electrónicas comienzan a cambiar [58].

La energía del estado excitado más bajo en un semiconductor en estos órdenes de tamaño depende del tamaño de los agregados: cuanto menor es este tamaño, mayor es la energía del estado excitado más bajo. Este efecto se conoce como *confinamiento cuántico de tamaño*, el cual en términos de *bandgap* óptico, puede observarse como un corrimiento hacia el azul del mismo. En el caso de los semiconductores CdS y ZnS, los efectos de confinamiento cuántico comienzan a apreciarse para tamaños de nanopartícula comparables o inferiores a $\approx 60 \text{ \AA}$ y 25 \AA respectivamente [58, 59]. Para dimensiones de ese orden o inferiores, las estructuras de semiconductores se conocen también como *quantum dots* o puntos cuánticos, los cuales confinan los pares electrón-hueco excitados por radiación láser en las tres dimensiones espaciales [51]. Los hilos cuánticos confinan en dos dimensiones y los pozos cuánticos en una sola dimensión [60]. La geometría de estas estructuras proporciona un potencial de confinamiento comparable al radio del excitón de Bohr. Al ser el diámetro de la partícula del orden de la longitud de onda de la función de onda electrónica, se producen cambios sustanciales en el espectro de energía [51]. Este fenómeno puede verse de forma muy gráfica en la Figura 3, donde se muestra la fluorescencia de

disoluciones coloidales de nanopartículas de complejos de CdSe/ZnS de distinto tamaño.



Figura 3 Puntos cuánticos visibles de complejos de CdSe/ZnS. Imagen tomada de la referencia [61].

Ya en 1981, Ekimov y colaboradores describieron el efecto cuántico de tamaño en microcristales de semiconductores [62]. La posibilidad de controlar el tamaño y la forma de nanocristales semiconductores permite ir más allá en el estudio de las teorías de confinamiento y fabricar materiales con las propiedades ópticas requeridas para determinadas aplicaciones [53, 63]. Así por ejemplo, Peng y colaboradores, a través del control de la cinética de crecimiento de nanopartículas de CdSe, fueron capaces de variar la forma de las partículas de esferas a cilindros y estudiar los efectos de confinamiento en diferentes ejes de dichas partículas [64].

Aunque los nanocristales y las películas finas de diferentes semiconductores han sido estudiados extensivamente, hoy en día siguen siendo de un gran interés a escala nanométrica para la síntesis de nuevos materiales (silicio poroso, puntos cuánticos, C_{60} , etc.) con numerosas aplicaciones prácticas. En particular, los efectos de confinamiento cuántico producen desplazamientos en la absorción de semiconductores II - VI, tales como CdS, ZnS o CdSe o III - V como por ejemplo InP, que pueden constituir una fracción importante del *band gap* del material que por lo tanto puede ser modificado a lo largo del espectro electromagnético. Por ejemplo el *band gap* del CdS puede variar entre 4.5 y 2.5 eV o el del CdSe desde los 2.4 eV hasta los 1.7 eV al reducir el diámetro del *cluster* de 200 a 20 Å [51].

La motivación para el estudio de las nanoestructuras de los semiconductores es lograr un mayor desarrollo de los aparatos funcionales (ópticos, químicos, piezo...). Los aparatos que usan nanopartículas son una alternativa a la litografía y ofrecen oportunidades únicas debidas a los efectos de cuantización. Sin embargo, para poder explotar todo el potencial de estas nanopartículas, éstas deben tener una distribución de tamaños monodispersa y ser térmicamente estables [65]. En los últimos años la fabricación de nanoestructuras con diferentes formas, como nanowires, nanocombs y otras estructuras nanométricas de semiconductores ha acaparado gran interés por sus numerosas aplicaciones [6, 66].

1.3.3 Generación de partículas con tamaños intermedios por ablación láser

Existen diversas técnicas para la fabricación de materiales con tamaños intermedios como agregados o nanopartículas: *jets* supersónicos, fuentes de agregación de gases, ablación láser, PLD, etc. [67, 68, 69, 70]. En el caso de la ablación láser, la generación de partículas de tamaño intermedio y el tamaño de los mismos están íntimamente relacionados con el mecanismo de ablación, y por tanto, depende de las condiciones de irradiación láser y las propiedades de la superficie ablacionada. Los procesos para la generación de *clusters* o nanopartículas son diversos.

Estas partículas pueden generarse mediante **procesos directos** en los que los agregados se originan en la superficie de la muestra ablacionada cuando tiene lugar la interacción con el haz láser. En la ablación con pulsos láser del orden de nanosegundos/picosegundos y femtosegundos pueden distinguirse dos regímenes [71, 72]:

Confinamiento térmico: la duración del pulso es menor que el tiempo de disipación de la energía láser absorbida por conducción térmica, de modo que el material experimenta un sobrecalentamiento y alcanza temperaturas superiores a la temperatura de vaporización correspondiente a su presión superficial. Cuando esta temperatura se aproxima a la temperatura crítica del material, tiene lugar la formación y nucleación de burbujas y se forman zonas líquidas interconectadas y vapor que facilitan la ebullición explosiva y la descomposición en gotas líquidas, moléculas en fase gas y agregados pequeños. La temperatura máxima alcanzada al finalizar el pulso láser es distinta en los distintos estratos de la muestra.

Confinamiento de estrés: la duración del pulso es muy corta en relación con el tiempo necesario para iniciar un movimiento colectivo en el volumen absorbente. En estas condiciones se produce un elevado gradiente de presión dentro del material y la ablación tiene lugar por fractura mecánica, con eyección de agregados líquidos de gran tamaño (*nanodroplets*) o fragmentos sólidos. En este caso, el calentamiento del material se produce en condiciones de volumen constante y se origina un fuerte aumento de la presión termoelástica.

Un **mecanismo indirecto** que puede dar lugar a la formación de especies de tamaños intermedios es la **agregación o fragmentación** en el plasma en expansión. En este tipo de procesos las especies atómicas y moleculares y los agregados producidos por ablación directa se recombinan para formar agregados de mayor tamaño o bien se fragmentan en especies de menor tamaño [73]. Varios estudios demuestran que la ablación en presencia de gases en el rango de presión de 1 a varios centenares de mbar favorece esta agregación [74, 75].

Las especies de tamaños intermedios también pueden obtenerse mediante la deposición del material eyectado durante la ablación sobre un sustrato. Las partículas depositadas pueden sufrir procesos de difusión, nucleación y condensación, que dan lugar a la agregación de estas partículas para formar agregados de mayor tamaño [76]. Estos mecanismos se discutirán en el Capítulo 5.

Algunos ejemplos relevantes de generación de agregados y partículas de tamaño nano o micrométrico a través de ablación láser pueden encontrarse en [77], donde se fabrican películas finas de Ag por PLD para su utilización como sustratos activos para SERS (del inglés Surface Enhanced Raman Scattering). Las películas están formadas por nanopartículas cuyos tamaños son controlados por la presión de Ar en la cámara de deposición.

Nöel [78] investigó por PLD la producción de nanopartículas de Au y Cu bajo ablación con pulsos de femtosegundos. En sus condiciones de ablación la distribución de nanopartículas no presentaba un máximo y la abundancia decrecía monótonamente con el tamaño, al contrario de lo que demuestran otros estudios [79, 80], donde se observa un máximo en el tamaño de las nanopartículas de Au, Si y Ti producidas con pulsos de femtosegundos. Detectaron también la existencia de dos poblaciones de nanopartículas en la pluma, agregados de menor tamaño que son más abundantes en

el frente de la pluma y partículas de mayor tamaño presentes principalmente en la parte posterior.

1.4 Materiales

Este trabajo de tesis aborda el estudio de las plumas de ablación y sus aplicaciones en óptica no lineal y síntesis de nuevos materiales de dos semiconductores del tipo II-VI: sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de zinc (ZnS). Ambos son semiconductores intrínsecos de *bandgap* directo (2.42 eV para CdS y 3.65 eV para ZnS en sus formas más estables). Estas bandas prohibidas se encuentran entre las más altas de los semiconductores, hasta el punto de que, en función del criterio, el ZnS puede clasificarse como aislante.

Ambos poseen una coordinación tetraédrica, esto es, cada átomo está rodeado por cuatro átomos del otro tipo situados en las esquinas de un tetraedro. A presiones y temperaturas lejanas de las críticas pueden tomar las formas cristalinas de *blenda de zinc*, o esfalerita, cúbica, o la forma de *wurtzita*, hexagonal. Estas se distinguen por el ordenamiento de los tetraedros. La forma de blenda de zinc puede describirse como dos estructuras interpenetradas, cúbicas centradas en las caras (fcc), con los elementos del grupo II y VI desplazados respectivamente a lo largo del eje $[1\ 1\ 1]$ en las cantidades $[a/4, a/4, a/4]$ (a =parámetro de red). Por su parte, la forma hexagonal es uniaxial (posee un eje c , o c -axis), y puede entenderse como una serie de capas atómicas dobles (un plano correspondiente a cada tipo de átomo) perpendiculares a este eje c . Además de estas dos estructuras, existen formas intermedias para estas dobles capas dispuestas periódicamente, a las que se suele dar el nombre de *polimorfos*, o *politipos* (polytypes). Estos semiconductores presentan con frecuencia una cierta proporción de polimorfos que deterioran la calidad de los cristales. El bandgap de las nanoestructuras de estos semiconductores no presenta una variación significativa con el tipo de estructura cristalina [81, 82].

El enlace presenta un carácter mixto entre iónico y covalente (de tipo sp^3), con una ionicidad elevada (0.623 para ZnS y 0.685 para CdS, según el criterio de ionicidad de Phillips, que puede verse en [83]).

La Figura 4 muestra los compuestos CdS y ZnS en formas habituales. El CdS es un compuesto de color amarillento que existe en la naturaleza como un mineral. La

estructura cristalina más estable a presión y temperatura ambiente es la wurtzita (hexagonal), pero la blenda de zinc también aparece, especialmente en forma nanoestructurada [84]. Presenta una masa promedio de 144.5 uma, y varios isótopos (debidos a los 8 isótopos estables del Cd), de los cuales el más abundante es el correspondiente a una masa de 146 uma.

El ZnS es un compuesto de color blanco amarillento y al igual que el sulfuro de cadmio puede presentar una estructura hexagonal tipo wurtzita y una estructura cúbica tipo blenda de zinc, o esfalerita. El ZnS, a temperatura ambiente, presenta predominantemente la fase cúbica, pero a menudo con inclusiones hexagonales. Su masa promedio es de 97.5 uma, y el isótopo más abundante posee 96 uma.



Figura 4 CdS en polvo (izquierda) y ZnS en forma de piezas de evaporación (derecha). Tomado de [85].

La Figura 5 muestra la estructura cristalina de la blenda de zinc y la wurtzita:

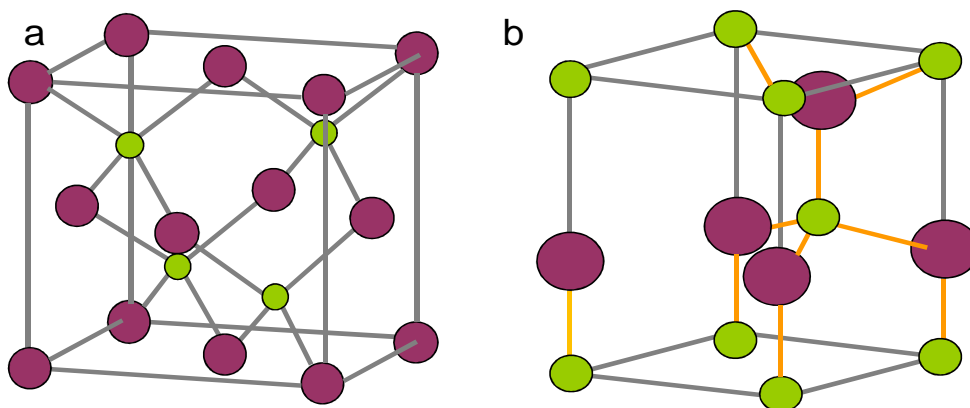


Figura 5 (a) Estructura cúbica correspondiente a la blenda de zinc y (b) estructura hexagonal correspondiente a la wurtzita. Las esferas violetas representan átomos de Cd o Zn y las esferas verdes átomos de S.

Ambos materiales poseen numerosas aplicaciones. El uso más extendido del CdS es como pigmento (conocido como amarillo de cadmio), aunque se tiende actualmente a sustituir por otros, debido a la toxicidad del Cd. Se usa también en fotoresistencias, esto es, resistencias variables en función de la luz, ya que su conductividad aumenta por irradiación [86]. Otro uso importante es en células solares fotovoltaicas [87]. Por su acusado efecto fotovoltaico, inicialmente constituyeron el material central de algunas de las primeras células de este tipo que se construyeron [88]. Este uso se ha abandonado, pero sí se mantiene el uso en células CdS/CdTe [89] y en células QDSC (células solares de puntos cuánticos, o *quantum dot solar cells*).

Por su parte, el ZnS posee el mayor *bandgap* entre los semiconductores empleados para aplicaciones prácticas, de 3.65 eV, que lo hace atractivo como emisor de luz en la región azul del espectro. Cuando se dopa con un "activador" (otro elemento en proporciones bajísimas, típicamente de partes por millón, que suele ser Ag, Mn o Cu), puede exhibir fluorescencia y fosforescencia en diversas regiones del espectro, y por ello se utiliza de forma extensiva en pinturas luminiscentes, y también como fósforo y material luminiscente en tubos de rayos catódicos, pantallas de rayos X, etc. En forma sintética se utiliza también como material óptico, bien en su forma llamada FLIR (forward-looking infrared) para la región 8-12 μm , o en su forma CLEARTranTM, que puede verse en la Figura 6, en la que se eliminan microcavidades y defectos, y presenta gran transparencia en la región espectral inferior al *bandgap* de energía, pudiendo utilizarse desde 400 nm hasta 12 μm .



Figura 6 Ventanas ópticas de ZnS CLEARTranTM. Tomado de [90].

El control del *bandgap* se ha utilizado en materiales del grupo II-VI para generar heteroestructuras [91] y pozos cuánticos con efecto láser en el azul y verde [92, 93].

En este momento, aunque el CdS y ZnS son materiales considerados valiosos para aplicaciones en optoelectrónica, poseen algunos problemas que limitan su desarrollo: es difícil obtenerlos en forma monocristalina de alta calidad, suelen presentar defectos, debido a su polimorfismo cristalino (varias formas cristalinas estables), y existen dificultades para doparlos de forma reproducible para obtener una determinada conductividad eléctrica [94]. Estos problemas se pueden resolver en gran parte utilizando estructuras nanométricas, como se logró en la demostración de efecto láser en nanocintas de ZnS [95] y CdS [96].

Por tanto, a las aplicaciones ya mencionadas hay que añadir las posibilidades que ofrecen las formas de estos materiales cuando alguna de sus dimensiones entra en la región nanométrica (1-100 nm), formando estructuras en 0D (nanopartículas, puntos cuánticos), 1D (cintas, tubos) o en 2D (películas finas). Todas ellas poseen características diferentes del material masivo [97] y en la literatura aparecen numerosos trabajos dedicados a la exploración de estas nuevas propiedades [98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105]. El efecto más claro está relacionado con el hecho de que, como ya se ha dicho, las nanopartículas de semiconductores II-VI presentan efectos de confinamiento cuántico, lo que se traduce en que las propiedades ópticas y eléctricas de estas nanopartículas están directamente relacionadas con su tamaño. En particular presentan un amplio rango de sintonizabilidad del *band gap* en función del tamaño del agregado. El hecho de que se puedan fabricar nanopartículas de diferente tamaño controladamente ofrece numerosas aplicaciones en la fabricación de aparatos optoelectrónicos, transductores fotónicos, detectores de luz, células solares, láseres, sustancias para el mercado biológico, etc. [51]. Uno de los trabajos relevantes sobre la síntesis, la descripción y las aplicaciones de las nanopartículas de semiconductores es el publicado por Wang y Herron en 1991 [58]. En él se examinan las propiedades fotofísicas de los agregados de semiconductores en función del tamaño, y el papel en esta dependencia de los efectos de confinamiento cuántico y dieléctrico. Comprobaron que para el CdS el **efecto cuántico de tamaño** tenía lugar cuando el diámetro cristalino era menor o igual que el diámetro del excitón (5-6 nm), observándose que la energía del estado excitado más bajo del agregado de un semiconductor es más alta cuanto menor es el tamaño del agregado. El tamaño del diámetro del excitón de Bohr de ZnS es de 2.5 nm [59].

Además de las nanopartículas, las películas finas de estos semiconductores también presentan numerosas aplicaciones. Son empleadas en la fabricación de células solares y en dispositivos de almacenamiento y transferencia de datos. Las películas

policristalinas de ZnS dopadas con metales de transición o tierras raras se usan como capa principal en la fabricación de aparatos electroluminiscentes [106] y como capa de amortiguación (buffer) en células solares basadas en la heterounión [107, 108]. Las películas de CdS también presentan un gran potencial por su capacidad de ajustar su energía de *bandgap* electrónico y por su capacidad para aumentar el coeficiente de conversión en las células solares [65].

Existen diferentes técnicas para la fabricación de películas finas de estos materiales como pirólisis por pulverización (*spray pyrolysis*) [109], epitaxia de haces moleculares [110], *sputtering* [111], deposición por láser pulsado [112, 113], etc. Yano y colaboradores [112] estudiaron las propiedades de absorción de películas de ZnS sobre cuarzo fabricadas por deposición pulsada por láser. Se concluyó que la formación de excitones en películas delgadas de ZnS juega un papel fundamental en la absorción a temperatura ambiente. La fabricación de películas finas de CdS a través de procesos de deposición por láser pulsado fue estudiada en una serie de trabajos realizados por Ullrich y colaboradores [114, 115, 116] que analizaron las características de las películas (luminiscencia, estequiometría, cristalinidad) y su fuerte dependencia frente a las condiciones de irradiación láser.

Con CdS y ZnS hay también un gran interés en las nanoestructuras monodimensionales, como nanocintas (nanoribbons) o nanohilos (nanowires) [117, 118, 119]. Los artículos de revisión [120, 121] constituyen una excelente fuente de información, así como [122], que enfatiza las aplicaciones ópticas, como emisores de luz ultravioleta, láseres y sensores.

1.5 Presentación del trabajo

La ablación láser de muestras sólidas permite obtener ciertas especies como átomos, moléculas, partículas altamente cargadas, *clusters*, agregados, etc. en fase gas a través de la evaporación producida por la irradiación y la expansión de la pluma generada, donde tienen lugar procesos de agregación, fragmentación e impacto electrónico. Debido a estos procesos, la pluma de ablación es un medio composicionalmente complejo en el que se encuentran presentes especies que no son fácilmente accesibles directamente en fase gas, como por ejemplo moléculas polares, átomos altamente ionizados o nanopartículas con propiedades únicas [123, 124, 125, 126, 127]. Estas especies son de gran interés en óptica no lineal y en la síntesis de

nuevos materiales. Este trabajo se ha centrado en la caracterización de las plumas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS y en su uso como medio óptico no lineal por una parte, y como herramienta para la síntesis por PLD, por otro. Este trabajo de tesis es un estudio de tipo fundamental, y como tal, no nos hemos centrado en la optimización tecnológica de las aplicaciones, pero como objetivo de fondo habría que señalar el intento de aumentar la eficiencia de generación de armónicos (HG por sus siglas en inglés) que permita desarrollar nuevas fuentes de luz en regiones difícilmente accesibles del espectro, y la síntesis de materiales con propiedades mejoradas para la fabricación de células solares, biomateriales, sensores, etc. [18, 128, 129, 130, 131, 132, 133].

Hemos centrado este trabajo en el estudio de la influencia de las condiciones de irradiación sobre las características de las plumas, y por ende, de la generación de armónicos en ellas y en los depósitos crecidos por PLD. En particular, hemos elegido longitudes de onda de irradiación en el ultravioleta (263/266 nm) y en el visible (527/532 nm), para explorar el efecto de la irradiación con fotones de energía por encima o por debajo del *bandgap* óptico de ambos materiales. Por otro lado, hemos empleado dos tipos de fuentes láser: fuentes de pulsos de nanosegundos, y fuentes de pulsos ultracortos, de femtosegundos, que nos permitieran situarnos en regímenes muy distintos respecto a las escalas de tiempo características del proceso de ablación.

La memoria se estructura de la siguiente manera: el capítulo 2 describe los sistemas experimentales que se emplearon en este trabajo; el capítulo 3 presenta los resultados de los experimentos de caracterización de las plumas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS, en particular la determinación de umbrales de ablación, el estudio de especies electrónicamente excitadas presentes en la pluma por espectroscopia de emisión óptica (OES), y el estudio de las especies iónicas y neutras realizado con espectrometría de masas por tiempo de vuelo (TOF-MS). El capítulo 4 muestra los resultados de un estudio de generación de armónicos (HG) de un láser en el infrarrojo cercano (1.064 μm) en plumas de ablación de CdS y ZnS, con resolución espacial y temporal. El capítulo 5 presenta las características de un amplio conjunto de muestras de CdS y ZnS depositadas a través de la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) por ablación de pastillas del material masivo. Por último, el capítulo 6 contiene las conclusiones generales del trabajo.

1.6 Referencias

- [1] Arrowsmith P., *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, 1990.
- [2] Russo R., Mao X. y Mao S., *Anal. Chem.*, **74**, 70A, 2002.
- [3] Srinivasan R. y Braren B., *Chem. Rev.*, **89**, 1303, 1989.
- [4] Nolte S., Momma C., Jacobs H., Tünnermann A., Chichkov B., Wellegehausen B., Welling, H., *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**, 2716, 1997.
- [5] Gamaly E., Rode A., Luther-Davies B., Tikhonchuk, V.T, *Physics of Plasmas*, **9**, 949, 2002.
- [6] Morales A., Lieber, C., *Science*, **279**, 208, 1998.
- [7] Juhasz T., Loesel F., Kurtz R., Horvath C., Bille J. y Mourou G., *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, **5**, 902, 1999.
- [8] Chichkov B., Momma C., Nolte S., Von Alvensleben F. y Tünnermann, A., *Appl. Phys. A*, **63**, 109, 1996.
- [9] Liu X., Du D. y Mourou G., *IEEE J. Q. E.*, **33**, 1706, 1997.
- [10] Ishii A. y Hatano T., *Physica C*, **340**, 173, 2000.
- [11] Kinoshita K., Ishibashi H. y Kobayashi T., *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **33**, L417, 1994.
- [12] Amoruso S., Bruzzese R., Spinelli N. y Velotta R., *J. Phys. B*, **32**, R131, 1999.
- [13] Haglund R. y Itoh N., *Laser Ablation: Principles and Applications*, Capítulo 2 Miller J. (Editor), Springer-Verlag, 1994
- [14] Preuss S., Demchuk A. y Stuke M., *Appl. Phys. A*, **61**, 33, 1995.
- [15] Dreyfus R., Fogarassy E. y Lazare S. (Editores), *Laser Ablation of Electronic Materials. Basic Mechanisms and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1992.
- [16] Afanasiev Y., Krokhin O. y Sklizkov G., *IEEE J. QE*, **2**, 483, 1966.
- [17] Land D., Wang D., Tai T-L., Sherman M., Hemminger J. y McIver R., D. M. Lubman (Editor), *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, Oxford 1990.
- [18] Phipps C., *Laser Ablation and its Applications*, Springer Series in Optical Sciences, Springer Berlin, 2007.
- [19] Yang Y., Xia P., Junkin A. y Bloomfield L., *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1205, 1991.
- [20] Anisimov S., Kapeliovich B. y Perel'man T., *J. Exp. Theor. Phys.*, **39**, 375, 1974.
- [21] Wang X., Rifle D., Lee Y. y Downer M.: *Phys. Rev. B*, **50**, 8016, 1994.
- [22] Schoenlein R., Lin W., Fujimoto J., Eesley G., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1680, 1987.
- [23] Fann W., Storz R., Tom H. y Bokor J., *Phys. Rev. B*, **46**, 13592, 1992.
- [24] Pérez D. y Lewis L., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 255504, 2002.
- [25] Pérez D. y Lewis L. *Phys. Rev. B*, **67**, 184102, 2003.

- [26] Álvarez-Ruiz J., López-Arias M., de Nalda R., Martín M., Arregui A. y Bañares L., *Appl Phys. A*, **95**, 681, 2009.
- [27] Tsuji T., Iryo K., Watanabe N. y Tsuji M., *Appl. Surf. Sci.*, **202**, 80, 2002.
- [28] Stapleton M., McKiernan A. y Mosnier J.P., *J. Appl. Phys.*, **97**, 064904, 2005.
- [29] Russo R., Mao X., Yoo J. y González J., *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*, Capítulo 3, Singh J. y Thakur S. (Editores), 2007.
- [30] Günster J., Görke R., Heinrich J. y Souda R., *Appl. Sur. Sci.*, **173**, 76, 2001.
- [31] Xu C., Wang L., Qian S., Zhao L., Wang Z. y Li Y., *Chem. Phys. Lett.*, **281**, 426, 1997.
- [32] Wood R., *Pulsed laser processing of semiconductors*, Wood R., White C. y Young R, (Editores) Academic Press, 1984.
- [33] Silvestrelli P., Alavi A., Parrinello M. y D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3149, 1996.
- [34] Van Vechten J. y Tsu R., *Phys Lett. A*, **74**, 422, 1979.
- [35] Sokolowki-Tinten K., Bialkowski J., Boing M., Cavalleri A. y von der Linde D., *Phys. Rev. B*, **58**, R11805, 1998.
- [36] Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., von der Linde D., Oparin A., Meyer-ter-Vehn J. y Anisimov S., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 224, 1998.
- [37] Afonso C., Serna R., Catalina F. y Bermejo D. *Appl. Surf. Sci.*, **46**, 249, 1990.
- [38] Kools J., Baller T., De Zwart S. y Dieleman J., *J. Appl. Phys.*, **71**, 4547, 1992.
- [39] Miotello A., Kelly R., Braren B. y Otis C., *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2784, 1992.
- [40] Kelly R., *Phys. Rev. A*, **46**, 860, 1992
- [41] Aksakhalyan A. y Gaponov S, *Zh. Tekh. Fiz.* **58** 1885, 1988.
- [42] Venkatesan T., Wu D., Inam D. y Watchman J., *Appl. Phys. Lett.* **52** 1193, 1998.
- [43] Anisimov I., Bäuerle D. y Luk'yanchuk B., *Phys. Rev. B*, **48** 12076, 1993.
- [44] Singh R. y Narayan J., *Phys. Rev. B*, **41**, 8843, 1990.
- [45] Hansen T., Schou J. y Lunney J., *Appl. Phys. A*, **69**, S601, 1999.
- [46] Matzen M. y Morse R., *Phys. Fluids*, **22**, 654, 1979.
- [47] Anisimov S., Luk'yanchuk B. y Luches A., *Appl. Surf. Sci.*, **96**, 24, 1996.
- [48] Anisimov S., Luk'yanchuk B., *Phys. – Usp.*, **45**, 293, 2002.
- [49] Geohegan D. y Puretzky A., *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 197, 1995.
- [50] Arnold N., Gruber J. y Heitz J., *Appl. Phys. A*, **69**, S87, 1999.
- [51] Alivisatos A., *Science*, **271**, 933, 1996.
- [52] Jain P., Huang X., El-Sayed I. y El-Sayed M., *Acc. Chem. Res.*, **41**, 1578, 2008.
- [53] Burda C., Chen X., Narayanan R., El Sayed M., *Chem. Rev.* **105**, 1025, 2005.
- [54] Reinhard P. y Suraud E., *Introduction to Cluster Dynamics*, Wiley-VCH, 2004.
- [55] Zeng S. Yong K-T., Roy I., Dinh X-Q., Yu X. y Luan F., *Plasmonics*, **6**, 491, 2011.

- [56] Liedberg B., Nylander C. y Lunström I., *Sensors and Actuators*, **4**, 299, 1983.
- [57] Link S., Wang Z., El-Sayed M., *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529, 1999.
- [58] Wang Y. y Herron N., *J. Phys. Chem.*, **95**, 525, 1991.
- [59] Gayou V., Salazar-Hernández B., Delgado Macuil R., Zavala G., Santiago P., y Oliva A., *J. Nano. Res.*, **9**, 125, 2010.
- [60] Haug H. y Koch S., *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*, World Scientific, 1994.
- [61] Página web <http://nanoopticalmaterials.com>
- [62] Ekimov I y Onushchenko A., *J. Exp. Theor. Phys.*, **34**, 345, 1981.
- [63] Woggon U., *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*, Springer, Berlin, New York, 1997.
- [64] Peng X., Manna L., Yang W., Wickham J., Scher E., Kadavanich A. y Alivisatos A., *Nature*, **404**, 59, 2000.
- [65] Hullavarad N., Hullavarad S. y Karulkar P., *J. Nanosci. Nanotech.*, **8**, 3272, 2008.
- [66] Wang Z., *J. Phys.: Condes. Matter*, **16**, R829, 2004.
- [67] Hagena O. y Obert W, *J. Chem. Phys.*, **56**, 1793, 1972.
- [68] Binns C., *Surf. Sci. Rep.*, **44**, 1, 2001.
- [69] Dietz, T., Duncan, M., Powers, D., Smalley, R., *Phys.*, **74**, 6511, 1981.
- [70] Amoruso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R., Vitiello M., Wang X., Ausanio G., Ianotti V. y Lanotte L., *Applied Physics Letters*, **84**, 4502, 2004.
- [71] Zhigilei L. y Garrison B., *J. Appl. Phys.*, **88**, 1281, 2000.
- [72] Zhigilei L., *Appl. Phys. A*, **76**, 339, 2003.
- [73] Baker S., Thornton S., Edmonds K., Maher M., Norris C. y Binns C., *Rev. Sci. Instrum.*, **71**, 3178, 2000.
- [74] Martín M., *Opt. Pur. y Apl.* **37**, 43, 2004.
- [75] Liu X-H., Zhang X-G, Li Y., Wang X-Y. y Lou N-Q, *Chem. Phys. Letters*, **288**, 804, 1998.
- [76] Ashfold M., Claeysens F., Fuge G. Y Henley J., *Chem.Soc. Rev.*, **33**, 23, 2004.
- [77] D'Andrea C, Neri F, Ossi PM, Santo N y Trusso S., *Nanotech.*, **20**, 245606, 2009.
- [78] Noël S, Hermann J. e Itina T., *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6310, 2007.
- [79] Amoruso S., Ausanio G., Bruzzese R., Vitiello M. y Wang X., *Phys. Rev. B*, **71** 033406, 2005.
- [80] Scuderi D., Albert O., Moreau D., Pronko P. y Etchepare J., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071502, 2005.
- [81] Yang Z-X, Zhong W., Deng Y. Au C. y Du Y-W, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1124, 2010.
- [82] Soltani N., Gharibshahi E. y Saion E., *Chalcogenide Lett.*, **9**, 321, 2012.

- [83] Phillips, J.C., *Bonds and bands in semiconductors*, Academic Press, 1973.
- [84] Rockenberger J., Tröger L., Kornowski A., Vossmeier T., Eychmüller A., Feldhaus, J. y Weller, H., *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2691, 1997.
- [85] Página web <http://www.lesker.com>
- [86] Lincot D. y Hodes G., *Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films: Proceedings of the International Symposium*, The Electrochemical Society, 2006.
- [87] Luque A., Hegedus S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley and Sons, 2003.
- [88] Reynolds D.; Leies G.; Antes L. y Marburger R., *Phys. Rev.*, **96**, 533, 1954.
- [89] Fang Z., Wang X., Wu H. y Zhao C., *Int. J. Photoenergy*, **2011**, Artículo no. 297350, 2011.
- [90] Página web <http://www.schott.com>
- [91] Wang M., McCaldin J., Swenberg J., McGill T. y Hauenstein R., *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 1974, 1995.
- [92] Ding J., Hagerott M., Ishihara T., Jeon H. y Nurmiko A., *Phys. Rev. B*, **47**, 10528, 1993.
- [93] Cingolani R., Rinaldi R., Calcagnite L., Prete P., Sciacovelli P., Tapfer L., Vanzetti L., Mula G., Bassani F., Sorba L. y Franciosi A., *Phys. Rev. B*, **49**, 16769, 1994.
- [94] Liu Y., Zapien J., Shan Y., Geng C.-Y., Lee C. y Lee S.-T., *Adv. Mater.*, **17**, 1372, 2005.
- [95] Zapien J., Jiang Y., Meng X., Chen W., Au F., Lifshitz Y. y Lee S., *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 1189, 2004.
- [96] Liu Y., Zapien J., Geng C., Shan Y., Lee C., Lifshitz Y. y Lee S., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3241, 2004.
- [97] Arul Dhas N. , Zaban A. y Gedanken A., *Chem. Mater.*, **11**, 806, 1999.
- [98] Yablonovitch E., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059, 1987.
- [99] John S., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486, 1987.
- [100] Yamamoto N., Noda S. y Chutinan A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1502, 1998.
- [101] Campbell M., Sharp D., Harrison M., Denning R. y Tuberfield A., *Nature*, **53**, 404, 2000.
- [102] García-Santamaría F., Miyazaki H., Urquía A., Ibisate M., Belmonte M., Shinya N., Meseguer F. y López C., *Adv. Mater.*, **16**, 1144, 2002.
- [103] Sözüer H., Haus J. y Inguva R., *Phys. Rev. B*, **45**, 13962, 1992.
- [104] Duan X., Niu C., Sahi V., Chen J., Parce J., Empedocles S. Y Goldman, J., *Nature*, **425**, 274, 2003.

- [105] Lin Y-F, Song J., Ding Y., Lu S-Y., y Wang Z., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 022105, 2008.
- [106] Tiwari S., Tiwari S. y Chandra B., *J. Mat. Sci.: Mat. Elect.*, **15**, 569, 2004.
- [107] Naghavi N., Abou-Ras D., Allsop N., Barreau N., Bücheler S., Ennaoui A., Fischer C.-H., Guillen C., Hariskos D., Herrero J., Klenk R., Kushiya K., Lincot D., Menner R., Nakada T., Platzer-Björkman C., Spiering S., Tiwari A., Törndahl T., *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **18**, 411, 2010.
- [108] Nakada T. y Mizutani M., *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L165, 2002.
- [109] Ashour A., Afifi H. y Mahmoud S., *Thin Solid Films*, **248**, 253, 1994.
- [110] Zhang L., Szargan R. y Chasse T., *Appl. Surf. Sci.* **227**, 261, 2004.
- [111] Shao L., Chang K. y Hwang H., *Appl. Surf. Sci.* **212**, 305, 2003.
- [112] Yano S., Schroeder R., Ullrich B. y Sakai H., *Thin Solid Films*, **423**, 273, 2003.
- [113] Chung J.-K., Kim W.-J., Kim S., Song T., Park S.-Y., Lee T. y Kim C., *Physica Scripta*, **T139**, 014018, 2010.
- [114] Ullrich B., Sakai H., Dushkina N., Ezumi H., Keitoku S., Kobayashi T., *Mat. Sci. Eng.: B*, **47**, 187, 1997.
- [115] Ullrich B., Sakai H., Dushkina N., Ezumi H., Keitoku S. y Kobayashi T., *Microelectronic Engineering*, **43–44**, 695, 1998.
- [116] Ullrich B., *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **18**, 1105, 2007.
- [117] Jie J., Zhang W., Jiang Y., Meng X., Li Y. y S. T. Lee, *Nano Letters*, **6**, 1887, 2006.
- [118] Pan A., Liu D., Liu R., Wang F., Zhu X. Y Zou B., *Small*, **1**, 980, 2005
- [119] Barrelet C., Wu Y., Bell D., y Lieber C., *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11498, 2003.
- [120] Fang X., Zhai T., Gautam U., Li L., Wu L., Bando Y. y Golberg D., *Prog. Mat. Sci.*, **56**, 175, 2011.
- [121] Zhai T., Fang X., Zeng H., Xu X., Bando Y. y D. Golberg, *Pur. Appl. Chem.*, **82**, 2027, 2010.
- [122] Fang X., Bando Y., Gautam U., Zhai T., Zeng H., Xu X., Liao M. y Golberg D., *Crit. Rev. Sol. St. Mat. Sci.*, **34**, 190, 2009.
- [123] Zhao B., Castillejo M., Chung D., Friedrich B. y Herschbach D., *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 146, 2004.
- [124] Hay N., de Nalda R., Halfmann T., Mendham K., Mason M., Castillejo M. Y Marangos J., *Eur. Phys. J. D.*, **14**, 231, 2001.
- [125] Oujja M., de Nalda R., López-Arias M., Torres R., Marangos J. y Castillejo M., *Phys. Rev. A*, **81**, 043841, 2010.
- [126] de Nalda R., López-Arias M., Sanz M., Oujja M. y Castillejo M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10755, 2011.

- [127] López-Arias M., Oujja M., Sanz M., Ganeev R., Boltaev G., Satlikov N., Tugushev R., Usmanov T. y Castillejo M., *J. Appl. Phys.*, **111**, 043111, 2012.
- [128] Misawa H. y Juodkazis S., *Laser Microfabrication, Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [129] Mahalik N., *Micromanufacturing and Nanotechnology*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [130] Niemz M., *Laser-Tissue Interactions. Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering Series*, Springer, 2007.
- [131] Graydon O., *Nature Photonics*, **2**, 718, 2008.
- [132] Hochbaum A. y Yang P., *Chem. Rev.*, **110**, 527, 2010.
- [133] Kim H., Park S. y Hinsberg W., *Chem. Rev.*, **110**, 146, 2010.

Capítulo 2 Sistemas experimentales

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha realizado un exhaustivo estudio de las características de los plasmas de ablación generados por láser en los semiconductores CdS y ZnS, así como de los depósitos nanoestructurados que es posible fabricar a partir de ellos utilizando la técnica de deposición por láser pulsado. Esto ha implicado el empleo de un notable abanico de fuentes láser, técnicas de caracterización de plasmas y técnicas de caracterización de depósitos finales.

Este capítulo está estructurado en cuatro grandes apartados: espectrometría de masas, detección de emisiones luminosas y generación de armónicos (ablación con pulsos láser de nanosegundos), detección de emisiones luminosas (ablación con pulsos láser de femtosegundos) y deposición por láser pulsado. En la última parte se indica la ubicación de los equipos correspondientes.

2.1 Experimentos de espectrometría de masas

Los experimentos de espectrometría de masas realizados en este trabajo consisten en el análisis del contenido de un plasma de ablación a través de la extracción, separación por masas y detección de los iones presentes en el mismo a través de la asignación de los espectros de masas. Los equipos empleados han sido un espectrómetro de masas con detección por tiempo de vuelo (MS-TOF por sus siglas en inglés) y espectrómetro tipo reflectrón (MS-RETOF por sus siglas en inglés).

2.1.1 Esquema global del experimento y metodología

El sistema consta de una cámara de vacío donde se introduce la muestra sobre la que incide un haz láser. Este haz, al interaccionar con la muestra, genera la pluma de ablación, que se encuentra situada entre dos placas que producen un campo eléctrico que acelera las partículas positivamente cargadas presentes en dicha pluma hacia el tubo de vuelo (TOF, del inglés *time-of-flight*). Una vez alcanzan el tubo de vuelo, las partículas se propagan libremente por él hasta llegar al detector. El detector envía una señal al osciloscopio que es traducida en un espectro de masas, ya que los tiempos de llegada dependen de la masa de la partícula. Estos datos son transferidos a un ordenador para su posterior análisis. El estudio de las partículas neutras generadas en

la pluma de ablación requiere de la utilización de un segundo haz láser, en este caso de excímero, que incide perpendicularmente a la pluma e ioniza las partículas neutras para posteriormente ser aceleradas hacia el tubo de vuelo y detectadas. Llamaremos a este láser "láser de postionización". El sistema cuenta también con la posibilidad de realizar extracción iónica pulsada, lo cual resulta de vital importancia para poder distinguir las partículas neutras, posteriormente ionizadas por el segundo láser, de los cationes que aparecen directamente en la pluma de ablación. El esquema típico de un experimento de espectrometría de masas aplicada al estudio de un proceso de ablación se muestra en la Figura 1, y sus partes se describirán en los apartados siguientes.

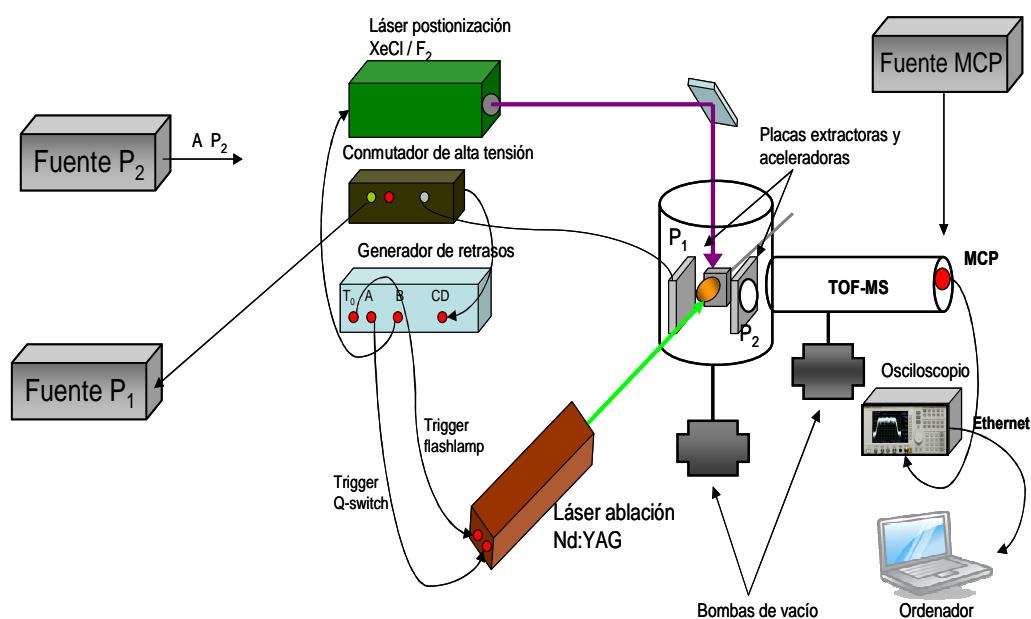


Figura 1 Esquema del sistema de espectrometría de masas aplicado a estudios de ablación láser de materiales, junto con los instrumentos de sincronización, detección y adquisición empleados. Los pulsos láser, sincronizados por el controlador de retrasos, llegan a la cámara de vacío e interaccionan con la muestra produciendo una pluma de ablación. El generador también controla el disparo de los potenciales eléctricos del sistema de placas. Cuando las placas son disparadas los iones comienzan su recorrido a través del tubo de vuelo (TOF, time-of-flight) para ser finalmente detectados por el detector MCP (microchannel plates) y traducidas en una señal de intensidad frente a tiempo en el osciloscopio. En los casos en que se emplea un segundo láser, de postionización, éste se sincroniza con el controlador de retrasos de modo que las partículas neutras que se quieran examinar se encuentren en la zona de interacción.

2.1.2 Sistemas láser

2.1.2.1 Láseres de ablación

En función de las necesidades (región espectral, fluencia y duración de pulso), se han empleado cuatro fuentes láser diferentes para la ablación: dos de Nd:YAG, un excímero de XeCl y un sistema de Ti:zafiro de pulsos cortos.

2.1.2.1.1 Láser de Nd:YAG de baja potencia

Buena parte de los experimentos de ablación de CdS y ZnS se realizaron empleando para la ablación un láser Nd:YAG pulsado con conmutación de ganancia (*Q-switched*) modelo Ultra CFR, *Big Sky Laser* de Quantel. Con este láser se puede obtener la longitud de onda fundamental (1064 nm), el segundo armónico (532 nm) y el cuarto armónico (266 nm).

Los láseres de Nd:YAG son láseres de estado sólido que proporcionan pulsos de alta densidad de energía en el infrarrojo. El medio activo es una barra de óxido de itrio y aluminio (YAG) dopado con neodimio. La barra se bombea en toda su longitud mediante una lámpara de destello (*flash lamp*). Los iones de Nd^{3+} poseen dos bandas de absorción y la excitación se realiza mediante bombeo óptico con lámparas de destello. La emisión estimulada se produce a 1064 nm. Para conseguir emisión pulsada se utiliza la técnica conocida como *conmutación del factor de calidad* (*Q-switching*) que consiste en modular las pérdidas de la cavidad de forma sincronizada con el bombeo. De este modo se consiguen pulsos de duración en el rango de los nanosegundos. A partir de esta emisión en el infrarrojo, se pueden obtener emisiones en múltiplos de frecuencia por doblado, triplicado o cuadruplicado de frecuencias.

La energía del láser empleado en estos experimentos se puede modular a través del voltaje aplicado a la lámpara de destello a través de un regulador de 10 niveles. Las frecuencias de disparo del láser son valores entre 1 y 20 Hz, aunque la frecuencia también se puede regular mediante un generador de pulsos si se dispara el láser con disparo externo.

La frecuencia fundamental y el segundo armónico se pueden obtener simultáneamente (una misma salida) con unas energías máximas en torno a 15 mJ. Las energías que se obtienen para el cuarto armónico son del orden de 2 mJ. Este cuarto armónico se

consigue a través de un módulo independiente situado en la parte frontal de la cabeza del láser. La duración de los pulsos es de aproximadamente 6 ns.

Para abordar los experimentos realizados, se llevó a cabo la **caracterización del haz láser de Nd:YAG**. Esta caracterización es esencial para conocer la fluencia sobre la muestra, que es el parámetro fundamental que determina, junto con la longitud de onda, las condiciones en las que tiene lugar el proceso de ablación.

Para este propósito se utilizó un método de caracterización del haz en campo lejano, consistente en la realización de fotografías calibradas del perfil del haz (ver Figura 2) a una determinada distancia del foco, y el empleo de las fórmulas de propagación gaussiana para conocer el diámetro del haz en el foco.

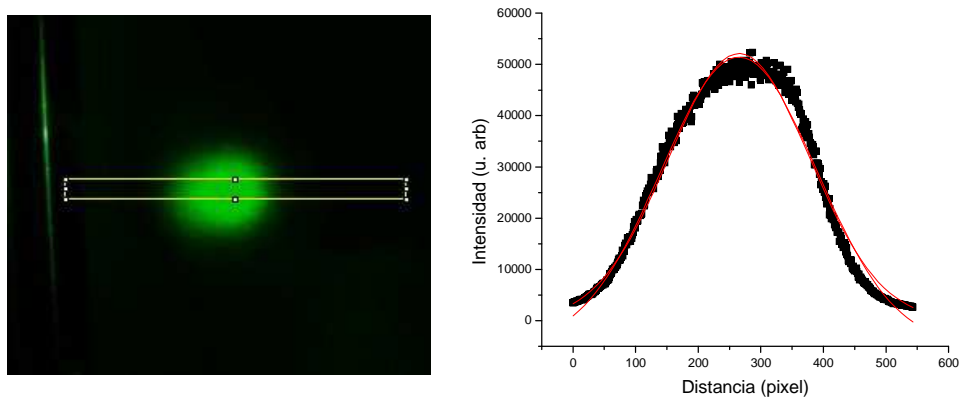


Figura 2 Fotografía del haz del láser de ablación Nd:YAG empleado en los experimentos de detección de especies neutras. La fotografía corresponde al segundo armónico del láser (532 nm). El gráfico corresponde al perfil gaussiano de intensidades de dicho haz para la zona central del área seleccionada en la fotografía y del cual se extrae el valor de W .

Para analizar las características de un haz gaussiano se hace necesario definir su radio. Por convenio se define éste como el radio en el cual la irradiancia del haz ha decaído hasta el $1/e^2$ de la irradiancia pico.

Se realizó un ajuste gaussiano a los perfiles obtenidos a través de las fotografías. La anchura a media altura ('full width at half maximum', o FWHM) de una curva Gaussiana se relaciona con la anchura de la gaussiana W según la siguiente ecuación:

$$\text{FWHM} = W(\text{Ln}4)^{1/2} \quad (1)$$

El valor que se obtuvo para el radio del haz en la posición de la lente de focalización fue **$W = 0.34 \text{ cm}$** .

Para describir la propagación libre de un pulso gaussiano se puede hacer uso de las siguientes fórmulas:

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right] \quad (2)$$

$$W(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

Donde z es la distancia propagada desde el plano donde el frente de onda es plano (plano focal), λ es la longitud de onda, w_0 es el radio del haz cuando la irradiancia es igual a $1/e^2$ en el plano donde el frente de onda es plano, $W(z)$ es el radio del haz después de que la onda se haya propagado una distancia z y $R(z)$ es el radio de curvatura del frente de onda después que éste se haya propagado una distancia z .

Para valores altos de z ($z \rightarrow \infty$), $R(z)$ se aproxima asintóticamente a z y $W(z)$ lo hace a:

$$W(z) = \frac{\lambda z}{\pi w_0} \quad (4)$$

De la fórmula anterior, dado que $W(z)$ es conocido y para un $z = 25 \text{ cm}$ (focal de la lente), se obtuvo un valor para el radio en el foco de **$w_0 = 0.0012 \text{ cm} = 12 \text{ }\mu\text{m}$** . Este valor de W_0 permite calcular, Z_R , que es el rango de Rayleigh, definido como la distancia a la cual el radio del haz es igual a $W_0\sqrt{2}$.

$$Z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (5)$$

El valor obtenido de Z_R fue **0.36cm**. La fluencia máxima que se ha conseguido con este láser en las muestras utilizadas se sitúa alrededor de los 5 Jcm^{-2} para una longitud de onda de 532 nm.

2.1.2.1.2 Láser de Nd:YAG de alta potencia

En algunos casos fue necesario recurrir a un sistema de potencia superior, que fue un sistema Nd:YAG Continuum modelo Surelite II-10.

Las energías proporcionadas por este láser trabajando a 10 Hz son 600 mJ/pulso para su radiación fundamental (1064 nm), 300 mJ para el segundo armónico (532 nm), 160 mJ para el tercer armónico (355 nm) y 100 mJ para el cuarto armónico (266 nm). Los pulsos de salida tienen una duración de unos 5 ns y un diámetro de 6mm.

El sistema láser consta de dos secciones: en la primera se encuentra el medio láser (Nd:YAG), las lámparas de destello y el *Q-switch*. En la segunda sección, se encuentra conectado a la primera un cabezal que contiene los cristales generadores de armónicos. En la parte posterior del equipo se encuentra el medio láser bombeado por lámparas de destello, donde se genera la longitud de onda fundamental (1064 nm), mientras que en la parte anterior se encuentran los distintos módulos (cristales no lineales) que permiten la obtención de los armónicos (532, 355 y 266 nm). Gracias al control externo situado sobre la parte superior del láser se puede obtener uno u otro armónico mediante la variación de la posición de dichos cristales.

El equipo láser funciona normalmente a 10 Hz, aunque su sistema de control permite cambiar la frecuencia de disparo, así como el retraso entre las lámparas de destello y el *Q-switch* y consecuentemente la energía. La variación de energía no modifica el perfil espacial de los pulsos significativamente.

2.1.2.1.3 Láser de excímero de XeCl

Los láseres de excímero son láseres donde el medio activo se encuentra en fase gas, que emiten pulsos de energías relativamente elevadas en pulsos del orden de los nanosegundos en la zona espectral ultravioleta.

La acción láser en una molécula de excímero tiene lugar entre un estado excitado enlazante y un estado fundamental antienlazante. Los gases nobles son elementos químicos muy inertes y por tanto en su estado fundamental no se combinan con otros elementos. Sin embargo sí pueden formar compuestos con otros elementos en un estado excitado y formar moléculas con ellos mismos (dímeros) o con halógenos (exciplejos).

Esta molécula excitada puede transferir su exceso de energía a través de emisión estimulada o espontánea y volver a su estado fundamental, en el que se disocia rápidamente. Cuando se consigue inversión de población entre los dos estados utilizando una descarga, es posible obtener efecto láser en esa transición.

El láser de excímero utilizado para algunos de los experimentos de ablación fue un Lambda Physik modelo LPX 100 con XeCl, que emite a 308 nm. La duración del pulso emitido por este láser es de 20 ns, una energía máxima a 25 kV de 200 mJ y un perfil espacial de tipo “top hat”. La dimensión del pulso es de aproximadamente 8 x 23 mm² y la divergencia, 1 x 3 mrad. La frecuencia de repetición del láser es ajustable entre 1 y 50 Hz. El láser puede dispararse externamente mediante un generador de pulsos. El retraso entre el pulso del generador y el disparo del láser es de 855 ns con una incertidumbre o *jitter* de ± 2 ns. El láser posee un sistema de monitorización de la relación energía/pulso, la tensión de disparo y la presión de la mezcla gaseosa Xe/Cl.

2.1.2.1.4 Láser de Ti:zafiro de pulsos ultracortos

Los resultados presentados en espectrometría de masas con pulsos de femtosegundos se obtuvieron con el láser de Ti:zafiro (Ti:Za) de la casa Spectra Physics ubicado en el Centro de Asistencia a la Investigación de Espectroscopía Multifotónica y de Femtosegundo de la Universidad Complutense de Madrid (UCM),

Los láseres de Ti:Za son láseres de estado sólido cuyo medio activo es un cristal de zafiro dopado con iones Ti³⁺. El sistema empleado posee un oscilador de Ti:Za (*Tsunami* por su nombre comercial) bombeado por un láser continuo de Nd:YVO₄. La producción de pulsos láser de femtosegundos en el oscilador se consigue por medio del anclaje de los modos en la cavidad [1], dando lugar a un tren de pulsos de decenas de fs de baja energía centrados en una longitud de onda entre 790 – 810 nm.

Los pulsos provenientes del oscilador son amplificados mediante la amplificación de pulsos con trino (CPA: *chirped-pulse amplification*) [2]. En un primer momento se hacen pasar estos pulsos por un dispositivo basado en redes de difracción para expandirlos temporalmente. De todos los pulsos expandidos, una célula de Pockels selecciona uno que se introduce en un amplificador regenerativo cuyo medio activo es otro cristal de Ti:Za bombeado con un láser de Nd:YLF; es en esta cavidad láser donde se produce la amplificación. Después de la amplificación el pulso se extrae de la cavidad con otra célula de Pockels. Por último el pulso se vuelve a comprimir en otro sistema de redes sin que su anchura temporal varíe sustancialmente.

Para la sincronización de los láseres de femtosegundos se requieren sistemas electrónicos que, a partir de la frecuencia de repetición del láser de bombeo del amplificador, disparan las dos células Pockels sincronizadamente con los pulsos procedentes del oscilador.

La salida amplificada de este sistema consiste en pulsos de unos 50 fs de duración, centrados a 800 nm, con aproximadamente 1 mJ por pulso a una frecuencia de repetición máxima de 1 kHz. Pueden obtenerse pulsos en la región de 400 nm y 266 nm por duplicado o triplicado de frecuencias, respectivamente, en módulos adicionales.

La caracterización de la duración de los pulsos láser a la salida del amplificador se realiza con un autocorrelador de disparo único (*single-shot*) de la casa *Positive Light*.

2.1.2.2 Láseres de postionización

Como láseres de postionización para la detección de las especies neutras presentes en la pluma se utilizaron láseres de excímero.

2.1.2.2.1 Láser de excímero de XeCl

En parte de los experimentos se empleó un láser de XeCl con emisión a 308 nm, ya descrito en la sección 2.1.2.1.3. Para los experimentos con postionización, este haz láser es conducido hasta el interior de la cámara de vacío mediante un espejo abatible, un prisma y dos espejos de aluminio, y focalizado sobre la pluma con una lente de 40 cm (ver Figura 1). Su dirección de propagación es vertical, y de este modo,

perpendicular al láser de ablación y al vuelo de los iones. La cámara está cerrada por su parte superior por una brida en la que se acopla una ventana de cuarzo Spectrosil y que permite la entrada del haz de postionización.

2.1.2.2 Láser de excímero de F₂

En algunos casos fue necesario emplear un láser de postionización en el ultravioleta de vacío, y en estas condiciones el láser de excímero utilizado fue un MPB Technologies Inc. modelo MSX - 250 Excimer Laser de F₂, que emite a 157 nm.

La mezcla que utiliza el láser es una mezcla He/F₂ al 5% de F₂ con una presión total de 4.2 bar. La duración del pulso emitido por este láser es de 12 ns aproximadamente, el rango de voltajes va de 18 a 22 kV y la energía máxima a 22 kV es de 5 mJ. La dimensión del pulso es de aproximadamente 4 x 10 mm y la divergencia 2 x 2 mrad. La frecuencia de repetición es ajustable entre 1 y 99 Hz. El láser también puede dispararse externamente mediante un generador de pulsos. El retraso entre el pulso del generador y el disparo del láser es de 400 ns. La propagación de este láser debe hacerse a vacío o en atmósfera de Ar, debido a la absorción del aire a esta longitud de onda.

2.1.3 Máquinas de espectrometría de masas

En los experimentos de espectrometría de masas se emplearon dos máquinas distintas en función de las necesidades del experimento, que fundamentalmente se distinguen por poseer un tubo de vuelo lineal o de tipo reflectrón.

2.1.3.1 Máquina de tiempo de vuelo lineal

El montaje experimental del tiempo de vuelo consiste en una cámara de vacío en la que se pueden definir dos zonas: la cámara de extracción-aceleración (donde se encuentran las placas) y la zona de vuelo libre (que comprende el tubo de vuelo y el detector MCP). El sistema completo puede observarse en la foto de la Figura 3, y se presenta también un esquema en la Figura 4.

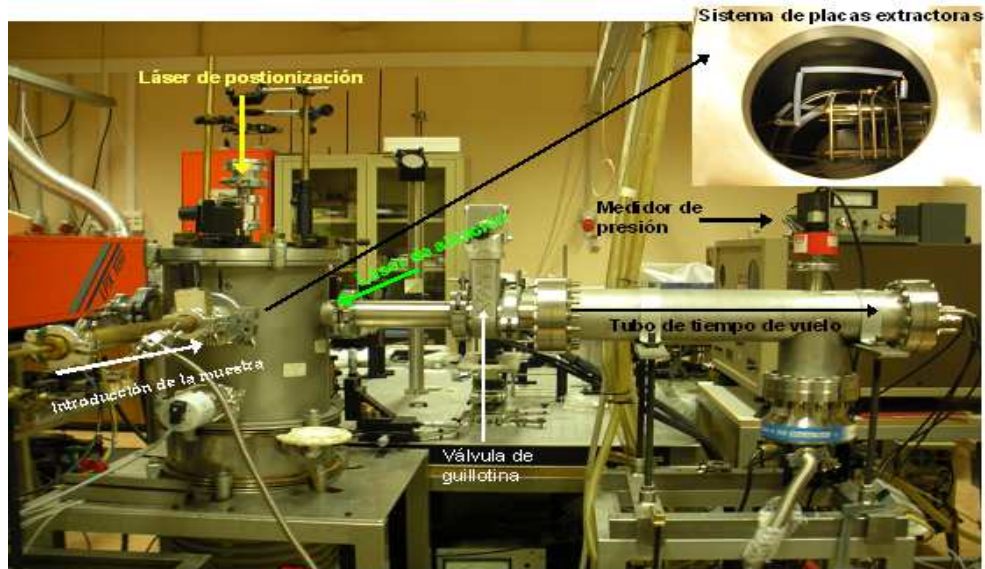


Figura 3 Sistema experimental de ablación y espectrometría de masas con vuelo lineal empleado. Se pueden observar los dos láseres, el sistema de introducción de muestras, la cámara de vacío y el tubo de tiempo de vuelo.

En la Figura 4 se muestra un esquema detallado de la cámara de vacío y el tubo de vuelo:

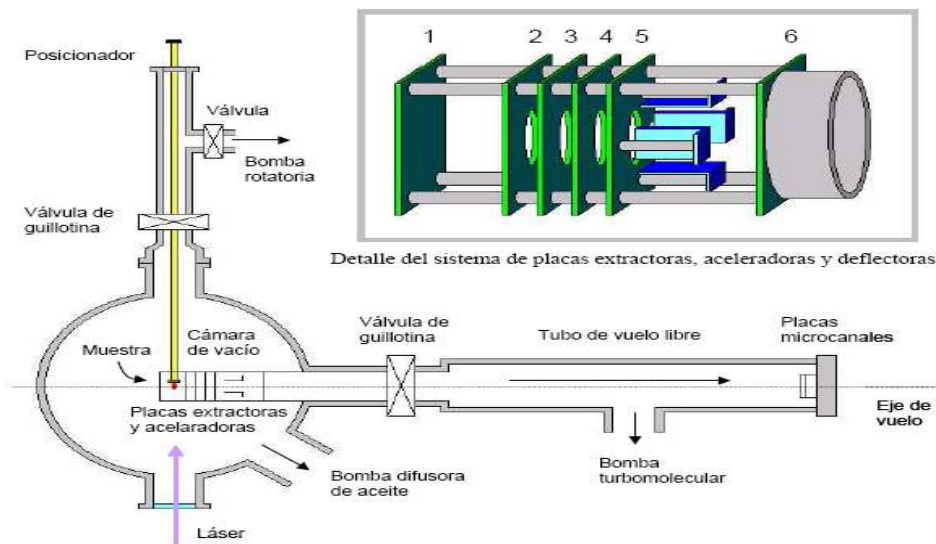


Figura 4 Esquema de las zonas de extracción-aceleración y de vuelo. Se puede observar el sistema de introducción de muestra mediante el posicionador metálico, la entrada del láser enfrentada a la muestra dentro de la cámara de vacío y el acoplamiento cámara de vacío – TOF. Se muestra también en la parte superior un esquema del sistema de placas de extracción/aceleración. Figura tomada de la tesis de Ricardo Torres [3].

La zona de extracción-aceleración y la zona de vuelo libre poseen sistemas de vacío independientes, y pueden aislarse o mantenerse conectadas gracias a una válvula de guillotina.

Cámara de extracción-aceleración

En esta cámara el sistema de vacío consiste en una bomba difusora de aceite (Leybold-Heraeus, modelo DI 3000/6) refrigerada con agua. La cámara y la bomba están separadas por un dispositivo metálico de condensación que evita el paso del aceite de la difusora hacia la cámara. Además la cámara posee un depósito interior que contiene nitrógeno líquido, cuya función es condensar el vapor de aceite. La velocidad de bombeo de esta difusora es de 3000 L/s con un vacío previo de 10^{-3} mbar. Esta bomba difusora está conectada a una bomba rotatoria (Leybold-Heraeus, modelo Trivac D30A) con una capacidad de bombeo de 10 L/s que proporciona el vacío previo necesario. Este vacío previo se mide con un Pirani Alvapi 17 con sensibilidad máxima de 10^{-3} torr situado en la unión entre rotatoria y difusora. El vacío de la cámara se mide con un Penning Leybold-Heraeus modelo Penningvac PM 310 cuya cabeza PR 31 está colocada a la entrada de la cámara. El vacío típico en la cámara es de 10^{-5} torr.

La cámara posee ventanas para la irradiación tanto en el plano horizontal como por la parte superior. La introducción de la muestra en esta cámara se realiza mediante un posicionador metálico al cual se adhiere la muestra en uno de sus extremos. El posicionador se introduce en la cámara en dirección opuesta a la entrada del haz.

En el interior de esta cámara se encuentra la zona de **extracción/aceleración**, que contiene una serie de 6 placas cuadradas metálicas, planas y paralelas entre sí. Cada una de estas placas tiene unas dimensiones de 6x6 cm y un grosor de 2.3 mm. Las placas 2, 3, 4, 5 y 6 poseen una abertura circular central de 2 cm que permite el paso de los iones. La distancia entre placas no es constante: entre la primera (placa repulsora) y la segunda (placa extractora) la separación es de 2.2 cm, entre las placas 2, 3, 4 y 5 la separación es de 0.8 cm, y entre las placas 5 y 6, de 3.6 cm.

El espectrómetro utilizado detecta iones con carga positiva, por lo que la placa 1 (2200 V) se conecta a una fuente de potencial positivo mayor que el de la placa 2 (2000 V), generando un campo eléctrico que extrae los iones positivos en dirección a la placa 2.

Entre la placa 2 y la placa 5 (conectada a tierra) se aplica otro campo eléctrico mayor que el primero, encargado de acelerar los iones hacia la zona de vuelo libre del TOF. La última placa (placa 6) se encuentra conectada a tierra.

Entre las placas 2 a 6 se interponen una serie de resistencias de $0.5\text{ M}\Omega$ ó $1\text{ M}\Omega$ que provocan las consiguientes caídas de potencial. Un esquema de este sistema de placas y resistencias se muestra en la Figura 5:

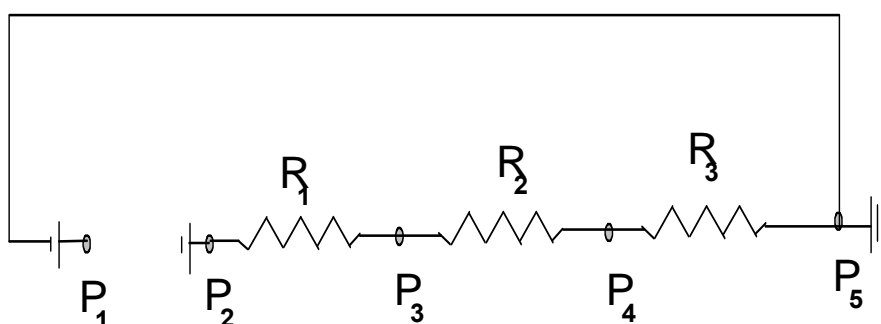


Figura 5 Circuito de carga de placas extractoras/aceleradoras. $R_1 = 0.5\text{ M}\Omega$, $R_2 = R_3 = R_4 = 1\text{ M}\Omega$, R_0 es la resistencia interna de la fuente de alta tensión. P_i hace referencia a las diferentes placas de extracción - repulsión.

Los voltajes de extracción utilizados presentan dos configuraciones distintas con las que se puede conseguir una extracción pulsada. Esto se controla a través de un conmutador de alta tensión (Behlke GHTS 60) que se dispara mediante un pulso TTL procedente del generador de retrasos. El conmutador produce pulsos cuadrados de alto voltaje a la tensión de salida de la fuente. El tiempo de subida es de 15 ns y la anchura temporal depende del pulso de disparo. La extracción pulsada puede funcionar en dos modos que aparecen representados esquemáticamente en la Figura 6 y que describimos a continuación.

El primer esquema posible es el que denominamos **0-V₁-0**, donde inicialmente el potencial de la placa 1 (P₁) es cero. En un momento determinado se le aplica el voltaje típico V_1 (2200 V) para luego volver a bajar a 0 V . Cuando el potencial de P₁ es igual a cero se genera un campo eléctrico en sentido contrario a la dirección de vuelo de los iones que desplaza a éstos hacia la placa 1. Eliminar de este modo los cationes de la pluma permite detectar más limpiamente las partículas neutras a través del proceso de postionización láser.

La otra disposición posible es $V_2-V_1-V_2$. En esta configuración P_1 se mantiene al potencial de la placa 2 (P_2 , 2000 V) hasta que en un instante determinado se le aplica el potencial V_1 (2200 V) proveniente de su fuente. La principal ventaja de esta extracción es que no se producen interferencias entre el campo eléctrico y la pluma puesto que ésta se propaga en ausencia de campo ($\vec{E} = 0$) hasta el momento de la extracción.

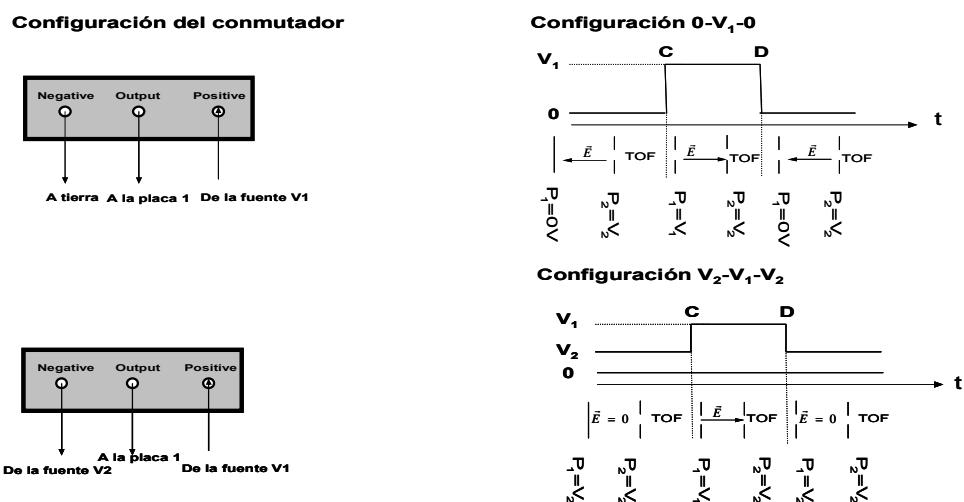


Figura 6 Esquema de conexiones del conmutador para la extracción pulsada 0-V₁-0 y V₂-V₁-V₂ y esquema de los campos eléctricos presentes en la zona de extracción según las diferentes configuraciones. En esta figura se representa también el tubo de vuelo y la dirección de vuelo de los iones en función del tiempo.

Las especies iónicas poseen una mayor velocidad que las especies neutras, por lo que para la detección de estas últimas, es posible obviar la señal de las especies iónicas retrasando la detección (canal C) respecto a la ablación.

Zona de vuelo libre y detector

La zona de vuelo libre contiene el tubo de vuelo y el detector. En esta zona, el vacío se consigue mediante una bomba turbomolecular (Varian Turbo-V250, con una velocidad de bombeo de 250 L/s) que a su vez está conectada a una bomba rotatoria (Varian SD-300). La bomba rotatoria proporciona el vacío inicial necesario (10^{-2} torr) para el funcionamiento de la bomba turbomolecular. Una vez que la bomba turbomolecular ha alcanzado el nivel de operación normal, dentro del tubo de vuelo se consigue un vacío máximo de 10^{-7} torr, que se mide mediante un Penning modelo Edwards CP25-K. El

vacío del tubo de vuelo ha de ser más bajo que el de la cámara por dos motivos: para asegurar que el recorrido de los iones está libre de colisiones, y para proteger el detector, que requiere vacíos por debajo de los 10^{-5} torr.

En el tubo de vuelo, que se encuentra en ausencia de campo eléctrico, los iones se separan en función de su relación masa/carga, por lo que son detectados a diferentes tiempos. La zona de vuelo libre posee una longitud desde la placa 5 hasta la entrada del detector de 94 cm y es un tubo de acero de sección circular de 10 cm de diámetro.

En régimen de campo continuo el campo puede estar presente durante tiempo suficiente para que las velocidades de los iones cumplan que $v = (2qV/m)^{1/2}$, donde q es la carga del ion, V el potencial aplicado y m la masa. En este caso el tiempo de llegada al detector de dos grupos de iones de masas m_1 y m_2 es proporcional a $L [(m_1)^{1/2} - (m_2)^{1/2}]$, donde L es la longitud del tubo. Si el pulso es corto, entonces la velocidad está determinada por $v = (qV/m)\Delta t$, donde t , el tiempo de vuelo, varía linealmente con la masa.

La detección de los iones se llevó a cabo mediante un detector MCP dual de la casa R. M. Jordan, modelo C-701 (*Micro Channel Plates*). Este detector es en realidad un multiplicador de electrones de alta ganancia. Consta de una rejilla de entrada conectada a tierra que aísla el tubo de vuelo de los altos potenciales internos (típicamente -3300 V). La superficie de esta rejilla constituye la superficie activa del detector y posee un diámetro de 1.8 cm y una transmitancia del 82 %. Tras atravesar la rejilla los iones son acelerados hasta la primera de las placas microcanales (placas de acero inoxidable de 0.4 mm de espesor) cargada negativamente. La placa contiene aproximadamente 10^7 microcanales cilíndricos perforados con un diámetro de 10 micras. Estos microcanales se distribuyen de modo compacto en la placa y se comportan como dinodos independientes. Los iones que llegan al detector penetran en los microcanales y arrancan electrones de su superficie. Estos electrones son acelerados hacia la segunda placa que amplifica esta corriente y genera una avalancha de electrones a través de los canales. Finalmente los electrones son colectados en un ánodo, lo cual genera una corriente eléctrica que es recogida en un cable coaxial directamente conectado al osciloscopio. Las placas del MCP se cargan a través de una fuente de alta tensión estabilizada Brandenburg Alpha III y deben trabajar en unas condiciones de vacío inferior a 10^{-5} torr.

En este tipo de detectores, cuanto mayor sea la longitud de los microcanales y/o menor su diámetro, mayor es la ganancia. En nuestro caso, el rendimiento de cada

microcanal es de $10^6 - 10^8$ electrones por partícula incidente. La alta resolución temporal de los MCP y su bajo nivel de ruido son claves para obtener una resolución en masas lo mejor posible. Este sistema TOF lineal posee una resolución típica de 1 u.m.a en 300 u.m.a.

Adquisición de datos y sincronización

La señal detectada en los MCP es recogida por un osciloscopio digital (Tektronix TDS 3012B) con un tiempo de subida de 3.5 ns, una anchura de banda de 100 MHz, una resolución vertical de 9 bits y una escala horizontal de 10^4 puntos. Los espectros pueden tomarse en disparo único o promediando, con un promediado típico de entre 8 y 32 disparos láser. El espectro registrado en el osciloscopio se transfiere a un ordenador mediante una conexión ethernet para ser analizado con la ayuda del software correspondiente. En los experimentos con postionización con extracción pulsada, es preciso realizar cuidadosamente la sincronización entre los distintos sistemas. Tanto el retraso de los láseres como las placas son disparados mediante el controlador de pulsos. El generador de pulsos utilizado en estos experimentos fue un Stanford Research Systems SRS DG-535.

El canal T_0 del controlador indica la señal de inicio interna (trigger interno), que se envía al láser de ablación para que dispare las lámparas de destello, el canal A controla el Q-switch de láser de ablación, y por tanto el retraso entre el disparo de las lámparas de destello y la salida del pulso láser. El canal B dispara el láser de postionización (excímero de XeCl o de F_2), mientras que C y D definen temporalmente el inicio y el fin del pulso de voltaje para la placa 1. Los valores de retrasos típicos utilizados aparecen en la Tabla 1:

Canal	Valor	Descripción
T_0	0	Disparo de las lámparas del láser de ablación
A	$T_0 + 192 \mu s$	Disparo Q-switch ablación
B	$T_0 + (180 - 210) \mu s$	Disparo de postionización
C	$T_0 + 196 \mu s$	Inicio voltaje pulsado de extracción
D	$C + 200 \mu s$	Fin voltaje pulsado de extracción

Tabla 1 Valores característicos de los retrasos de los láseres y el disparo de los voltajes utilizados en el experimento.

En experimentos de detección de iones generados directamente en la ablación no se tiene en cuenta el valor de B, que se establece sólo cuando se realizan experimentos de postionización. El tiempo cero de los experimentos suele establecerse como el disparo del Q-switch del láser de ablación; de esta manera se fija el cero de los espectros de masas de ablación directa, mientras que los de postionización se desplazan temporalmente en función del valor del canal B.

2.1.3.2 Máquina de tiempo de vuelo de tipo reflectrón

El sistema reflectrón utilizado se encuentra en el interior de una cámara de vacío donde se alcanzan vacíos típicos de 10^{-9} mbar gracias a dos bombas turbomoleculares acopladas a sendas bombas rotatorias. En esta cámara se produce la interacción del láser con la muestra. Acoplado a ella hay un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo tipo reflectrón (RETOF-MS), de la marca RM Jordan. Este espectrómetro consta de cuatro partes: extractor de iones, tubo de vuelo libre, reflector y detector (ver Figura 7). Su resolución típica es de 1 u.m.a en 500 u.m.a.

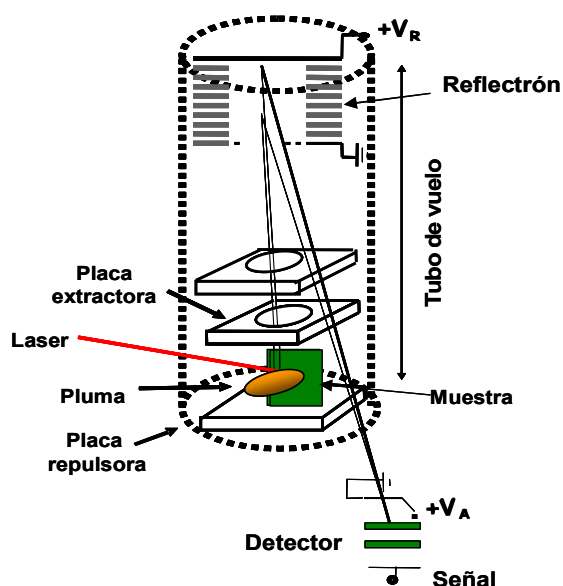


Figura 7 Esquema del reflectrón empleado en estos experimentos. En la figura se observa cómo la interacción del láser con la muestra produce una pluma de ablación situada en la zona de extracción/aceleración a la cual sigue el tubo de vuelo. En la parte superior del tubo de vuelo se encuentra el reflector que defleca las partículas hacia el detector.

La máquina completa puede verse en la fotografía de la Figura 8:



Figura 8 Fotografía de la cámara de vacío y el detector de tiempo de vuelo por reflectrón acoplados; también se muestran las bombas turbomoleculares empleadas para los vacíos y el lugar por donde se introduce la muestra a través de la cámara en dirección opuesta al haz láser.

La muestra se introduce en la cámara de vacío a través de un vástago extraíble con un extremo romo de chapa metálica a la cual se adhiere la muestra sólida. Al irradiar la muestra con el pulso láser se genera una pluma de ablación que se encuentra situada entre una placa repulsora con un potencial típico de 4500 V y una placa extractora con un orificio circular en el centro y un potencial típico de 4200 V. De este modo se genera un campo eléctrico perpendicular a la propagación de la pluma que dirige los cationes generados hacia la zona de vuelo libre. Por encima de la placa extractora se sitúa otra placa equidistante a un potencial de 0 V. Estas tres placas constituyen el extractor iónico del espectrómetro. Tras la tercera placa, los iones vuelan libremente en el interior del tiempo de vuelo. La longitud del tubo de tiempo de vuelo empleado es de dos metros en modo reflectrón. Al final del mismo se encuentra el reflector, que consiste en una serie de placas que actúan como un espejo iónico que invierte la trayectoria de los iones, lo cual permite conseguir que la distancia de vuelo libre sea el doble. La gran ventaja de la utilización de un reflectrón es que la distribución de energía cinética en la dirección del vuelo de los iones puede ser corregida. Los iones más energéticos penetran más en el reflectrón y describen por tanto una trayectoria

hacia el detector más larga que aquellos iones de igual relación m/q pero menor energía cinética. El detector está situado en el punto focal donde los iones de diferentes energías e igual relación m/q , focalizados por el reflectrón, lo alcanzan al mismo tiempo.

Al final del vuelo de los iones se encuentra el detector. El detector empleado fue un MCP (Micro Channel Plate, alimentado a -1800 V) que consiste en aproximadamente 10^7 microcanales paralelos de 10 micras de diámetro donde tiene lugar la ganancia de electrones por colisión de las partículas. Estos electrones producen una corriente eléctrica medible que es registrada en el osciloscopio.

Adquisición de datos y sincronización

La señal generada en el detector MCP es registrada en un osciloscopio Tektronix TDS 524A (500 MHz). La señal consiste en espectros de masas correspondientes a los cationes producidos en la pluma de ablación, que llegan al detector a un tiempo determinado por su relación masa/carga.

En este caso la sincronización de estos experimentos fue relativamente sencilla, ya que no se empleó postionización ni tampoco extracción pulsada: sólo fue necesario sincronizar el disparo del láser de ablación con el disparo del osciloscopio para la detección. La relación entre la energía del láser y el retraso entre las lámparas de destello y el disparo del Q-switch se midió con ayuda de un fotodiodo calibrado. Mediante el retraso del disparo del láser se puede modificar la energía de éste. La adquisición se realizó mediante el programa Labview 7.0.

2.1.4 Procedencia y preparación de las muestras

Las pastillas fueron fabricadas por compresión de polvo de CdS (Alfa Aesar (99,999%, tamaño de partícula $<44\ \mu\text{m}$) y de ZnS (Sigma Aldrich 99.99%, tamaño de partícula $<10\ \mu\text{m}$) a $8\ \text{T/cm}^2$ durante 10 minutos. El diámetro de las pastillas es de 10 mm y su espesor de 2 mm. El procedimiento de preparación de las muestras fue el mismo para todos los experimentos contenidos en esta tesis.

En los experimentos de deposición por láser pulsado, se utilizaron para la deposición diferentes sustratos (de la casa Applications Couches Minces): Si (100) con un 2% de impurezas de Si (111), vidrio y mica

2.2 Experimentos de espectroscopia de emisión óptica y generación de armónicos con pulsos de nanosegundos

Los experimentos de espectroscopia de emisión óptica y generación de armónicos se han realizado con sistemas comunes, ya que, siempre que ha sido posible, se ha medido la generación de armónicos por las especies presentes en la pluma en unas condiciones que permitían simultáneamente la detección de emisiones ópticas espontáneas.

2.2.1 Esquema global del experimento y metodología

El esquema del experimento completo puede verse en la Figura 9. Como se observa, el láser de ablación (Nd:YAG a 266 ó 532 nm) es conducido hasta la muestra, situada en una cámara de vacío, a través de espejos dicróicos y es focalizado con una lente de 16 cm de focal. Este láser interacciona perpendicularmente con la muestra y genera una pluma de ablación en la que se encuentran presentes especies iónicas y neutras. Las muestras son colocadas sobre un soporte giratorio para evitar la formación de cráteres durante la ablación, ya que estos cráteres pueden contribuir a la inestabilidad de la pluma.

Las emisiones espontáneas son enviadas a través de dos espejos a un sistema de detección que consiste en un monocromador y una cámara CCD intensificada (ICCD).

La variante introducida en este esquema para los experimentos de generación de armónicos supone la introducción de un segundo láser, un Nd:YAG a 1064 nm, que interacciona con las especies presentes en la pluma de ablación a la distancia elegida de la superficie, y que se dispara tras un retraso controlado. Este láser se propaga paralelamente a la superficie de la muestra, formando el foco aproximadamente sobre el eje de la pluma, de modo que en la región de interacción se alcancen las intensidades elevadas necesarias para que se produzca el proceso no lineal de generación de armónicos. Éstos copropagan con el haz fundamental, y son detectados con el sistema monocromador + ICCD ya mencionado.

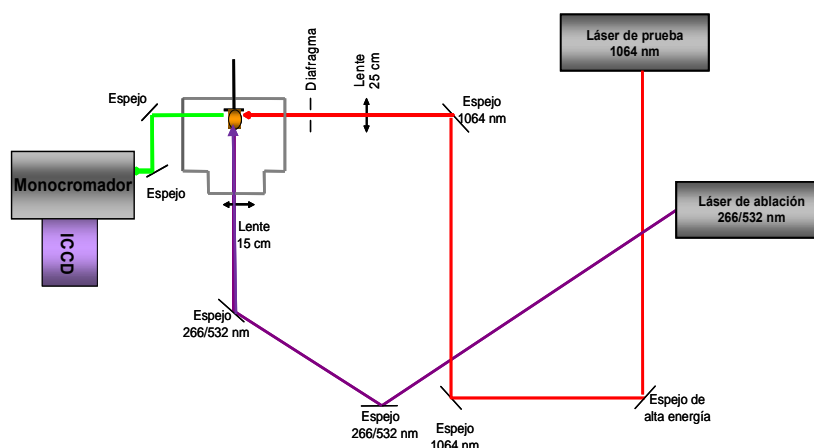


Figura 9 Esquema experimental para la generación del tercer armónico en plumas de ablación de CdS y ZnS. Para la observación de las emisiones espontáneas no se emplea el láser de prueba, y además la detección se hace trabajar en el modo de formación de imagen (ver texto).

2.2.2 Sistemas láser

2.2.2.1 Láser de ablación

El láser de ablación utilizado en este estudio fue un láser de Nd:YAG Quantel modelo Brilliant β . La duración del pulso de este láser es de 6 ns (FWHM) y su frecuencia máxima de repetición, de 10 Hz. El medio activo es una barra de Nd:YAG de 0.9 cm de diámetro. Las dos lámparas de destello que constituyen el sistema de bombeo se alimentan con una tensión de 1715 V a una frecuencia de 10 Hz.

El haz láser presenta una sección transversal de 0.9 cm de diámetro con perfil gaussiano. El control de la energía del pulso se consigue, bien actuando sobre el retraso entre el bombeo y la conmutación del factor Q, bien fijando este retraso e introduciendo en el camino del haz una lámina atenuadora.

El equipo comercial incorpora la óptica no lineal necesaria para producir el segundo (532 nm), tercero (355 nm) y cuarto (266 nm) armónicos de la radiación fundamental. Cada armónico es generado en un módulo independiente. Las energías máximas por pulso que se pueden alcanzar a las diferentes longitudes de onda son: 900 mJ (1064 nm), 450 mJ (532 nm), 200 mJ (355 nm) y 90 mJ (266 nm). El doblado y la mezcla de

frecuencias se realizan mediante cristales KDP. Cada módulo incorpora un espejo dicróico que separa los haces de distinta longitud de onda.

En la Figura 10 se puede observar un ejemplo de la generación del cuarto armónico:

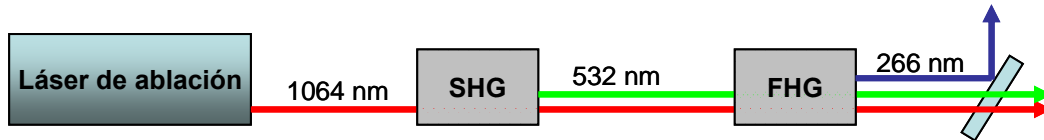


Figura 10 Esquema de la óptica de generación del cuarto armónico del láser de ablación de Nd: YAG utilizando el módulo de generación del segundo (SHG) y cuarto armónico (FHG). Esquema adaptado de la Tesis Doctoral de Solenne Gaspard [4].

2.2.2.2 Láser de prueba

Como láser de prueba para los experimentos de generación de armónicos se utilizó un láser Q-switched de Nd:YAG de la casa Lotis modelo TII operando a su frecuencia fundamental correspondiente a 1064 nm. La energía máxima que se alcanza a esta longitud de onda es de 850 mJ. Las frecuencias de repetición del pulso que se pueden obtener son 1, 2, 5 y 10 Hz. La duración del pulso (FWHM) varía de 10 a 18 ns según las distintas longitudes de onda y la divergencia del haz es menor de 0.7 mrad. El jitter es ± 1.5 ns. El haz es circular con un diámetro menor de 8 mm y un perfil gaussiano.

En este láser el retraso entre el disparo de las lámparas de flash y la conmutación del factor Q (*Q-switch*), es fijo, de 150 μ s. En general el control externo de la energía de un sistema Nd:YAG se puede llevar a cabo variando el retraso entre el disparo de las lámparas de flash y el Q-switch, variando la energía de bombeo de las lámparas o mediante el uso de láminas atenuadoras. En este caso se mantuvo el retraso óptimo de 150 μ s entre las lámparas y el Q-switch y la energía se varió utilizando láminas atenuadoras.

2.2.3 Cámara de de vacío

La ablación de las especies se realiza en el interior de una cámara de vacío. La cámara es un tubo de acero inoxidable de 20 cm de largo y 10 cm de diámetro, en cuyos extremos se encuentran dos ventanas ópticas de cuarzo. Además, posee cuatro puertos de 5 cm de diámetro. Los dos laterales (perpendiculares a las ventanas) se emplean, una para colocar el *target*, y otra para la entrada del láser de ablación. En la entrada inferior es donde se coloca el sistema de vacío y la entrada superior no se utiliza (ver Figura 11). El láser de ablación incide perpendicularmente a la muestra y, en los experimentos de generación de armónicos, el láser de prueba se propaga paralelamente a la superficie de ésta. La muestra se introduce en la cámara mediante un posicionador conectado a un motor que le permite rotar. Ésta se coloca en un extremo del posicionador y se introduce en la cámara enfrentada al haz de ablación.

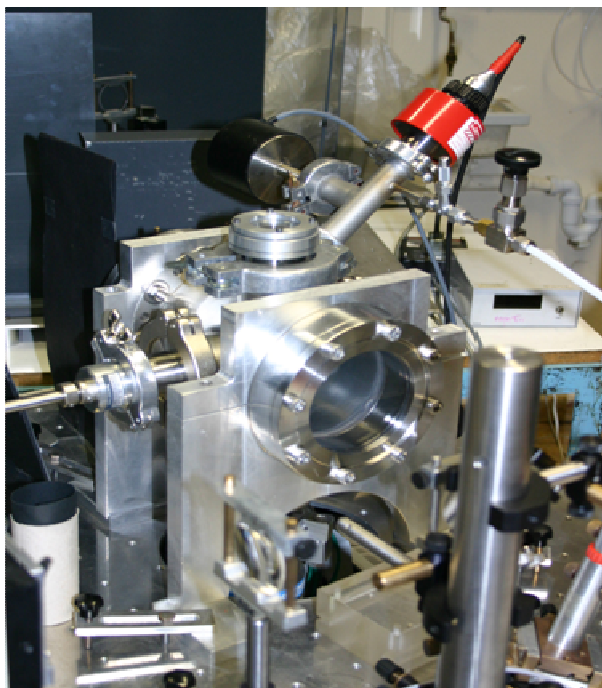


Figura 11 Cámara de vacío empleada en los experimentos de generación de armónicos (así como los de PLD que se describirán más adelante).

El vacío utilizado en estos experimentos se consigue con una bomba rotatoria Telstar acoplada a una bomba turbomolecular Varian Turbo - V capaces de proporcionar vacíos del orden de 10^{-6} mbar.

2.2.4 Sistema de detección

Para la detección se utilizó una cámara intensificada ICCD (Intensified Charge Coupled Device) Andor Technology modelo DH501-25F-03 acoplada a un monocromador Bentham TMc300.

La emisión total de la pluma se puede recoger **formando la imagen** de la misma con una lente situada a una distancia $2f$ (siendo f la distancia focal de la lente) de la pluma y a una distancia $2f$ de la rendija de entrada del monocromador. Con este sistema de formación de imagen es posible obtener una imagen de la pluma resuelta espacialmente, así como analizar las emisiones de las especies presentes en la pluma con resolución espectral y espacial seleccionando una región de la pluma sobre la rendija de entrada. El monocromador tiene una apertura de rendijas de entrada regulable de 0 a 14 mm y dos redes de difracción automáticamente reemplazables de 300 y 1200 líneas/mm. Abriendo completamente la rendija del monocromador y colocando las redes de difracción a un ángulo tal que se observe el orden cero, es decir, la reflexión de la emisión total de la pluma, es posible obtener una imagen de la pluma. Cuando se trabaja en orden uno de difracción, la rendija de entrada no está abierta completamente, lo que permite seleccionar una zona de la pluma. La red de difracción ya no actúa como espejo y permite separar espectralmente la radiación que llega al monocromador.

En el modo de **no formación de imagen** no se emplea lente entre la pluma y el monocromador, sino únicamente dos espejos. Este es el modo de trabajo que aparece reflejado en la Figura 9, y el que se empleó para los experimentos de generación de armónicos. En este modo se puede obtener resolución espectral, pero no se puede reproducir la imagen de la pluma.

En cualquiera de los modos de trabajo, la luz recogida se detecta en la ICCD, donde se puede seleccionar una ventana temporal de detección a la que llamaremos "puerta temporal", o *gate*. La cámara ICCD fue utilizada en estos experimentos con un doble objetivo: formación de imagen y espectroscopia de la pluma. Las cámaras ICCD consisten en un sensor CCD y un intensificador de imagen (ver Figura 12). El CCD es un chip de silicón en disposición bidimensional de fotodetectores (512 x 512 píxeles). La llegada de la luz produce la emisión de fotoelectrones por efecto fotoeléctrico. El patrón espacial de los fotoelectrones es transferido electrónicamente a un amplificador y posteriormente procesado.

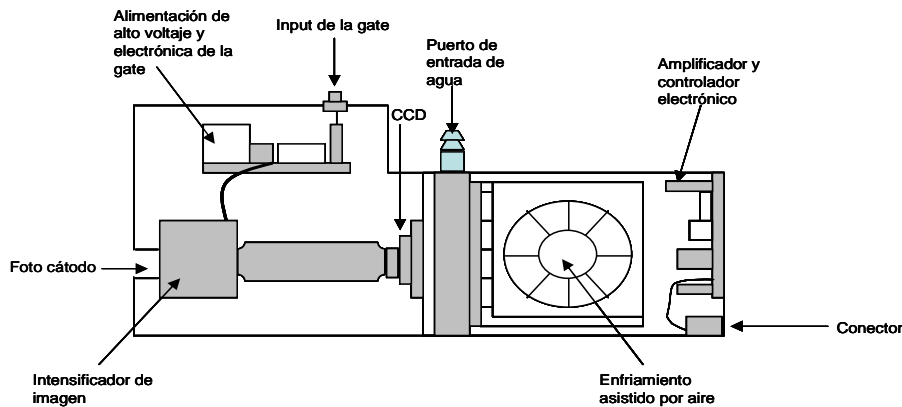


Figura 12 Sección de la cámara ICCD. Figura adaptada de la Tesis Doctoral de Marco Vitiello, [5].

2.2.5 Sincronización y adquisición de datos

Los experimentos más exigentes en cuanto a sincronización son los de generación de armónicos, ya que es necesario sincronizar dos sistemas láser, y la detección. Describiremos por tanto este sistema; para los experimentos de emisiones ópticas espontáneas, la sincronización es una versión simplificada de lo descrito. Para la sincronización de los láseres entre sí y a su vez con la detección, es necesario utilizar dos controladores de retrasos conectados, en este caso se utilizó un controlador Stanford modelo DG535 (Stanford Research Systems) y otro controlador BNC modelo 555 (Berkeley Nucleonics Corp.), como se muestra a continuación en el esquema de la Figura 13:

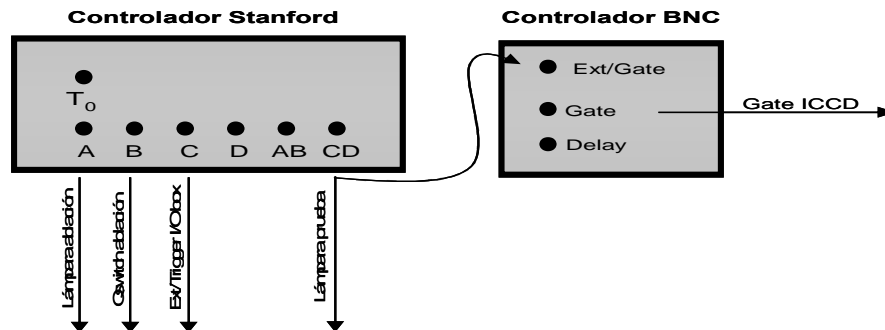


Figura 13 Esquema de los controladores de retrasos utilizados para la sincronización de los láseres de ablación, prueba y la detección en experimentos de generación de armónicos en plasmas de ablación.

Como disparo director (*master trigger*) de todo el sistema se utilizó el disparo interno del controlador Stanford a una frecuencia de repetición de 10 Hz. En el controlador Stanford, la salida A se usa para disparar la lámpara de destello del láser de ablación, mientras que B dispara el *Q-switch*. La energía de salida del láser de ablación puede controlarse mediante el retraso entre lámpara y *Q-switch*, aunque en los experimentos de generación de armónicos el retraso entre A y B permanece fijo y la energía se varía con ayuda de una lámina atenuadora.

La salida C se usa como disparo externo de la caja input-output (*I/O box*). Esta caja forma parte del equipo de la cámara ICCD, y proporciona la comunicación entre el controlador de la cámara y el programa informático de adquisición. La salida CD, mediante una "T", conecta por un lado con la lámpara de flash del láser de prueba (en el que se establece internamente un retraso fijo entre el disparo de la lámpara y el *Q-switch*, de 150 μs) y por otro lado con el disparo externo del controlador BNC. El valor de C respecto a A es lo que determina el retraso entre el láser de ablación y el láser de prueba. Para los experimentos de generación de armónicos, el láser de prueba y la apertura de la *gate* (puerta temporal de detección) están ligados. El valor de D, que establece el momento de cierre del pulso CD, se establece en 5 μs porque este es el tipo de pulso requerido por el controlador BNC como disparo externo, no teniendo relevancia en la sucesión de eventos del experimento. Los valores utilizados en las salidas de los controladores se detallan en la Tabla 2:

Controlador Stanford	Controlador BNC
Trigger: Interno, T_0 , 10 Hz	Trigger: Externo, canal CD del controlador Stanford
A = $T_0 + 0$	Delay = $149.6 \mu\text{s} + \Delta t_2$
B = $A + 454 \mu\text{s} + 560 \text{ ns}$	
C = $A + 305.3 \mu\text{s} + \Delta t_1$	Gate = 100 ns
D = $C + 5 \mu\text{s}$	

Tabla 2 Valores de los retrasos en los controladores empleados en los experimentos de generación de armónicos o detección de emisiones espontáneas. El retraso controlable Δt_1 determina el intervalo temporal entre el láser de ablación y prueba, y se sitúa en valores entre 0 y 50 μs . El retraso controlable Δt_2 determina la posición temporal de la puerta de detección, y toma, igualmente, valores entre 0 y 50 μs .

La salida *delay* del controlador BNC envía la señal de apertura a la puerta de detección de la ICCD con un retraso determinado respecto al disparo. La puerta precisa un pulso doble, uno de apertura y otro de cierre (determinado por la

separación establecida en el parámetro *gate* del controlador BNC), que determina la ventana temporal de detección.

En la Figura 14 se muestra la combinación de retrasos empleada entre la ablación, la prueba y la detección.

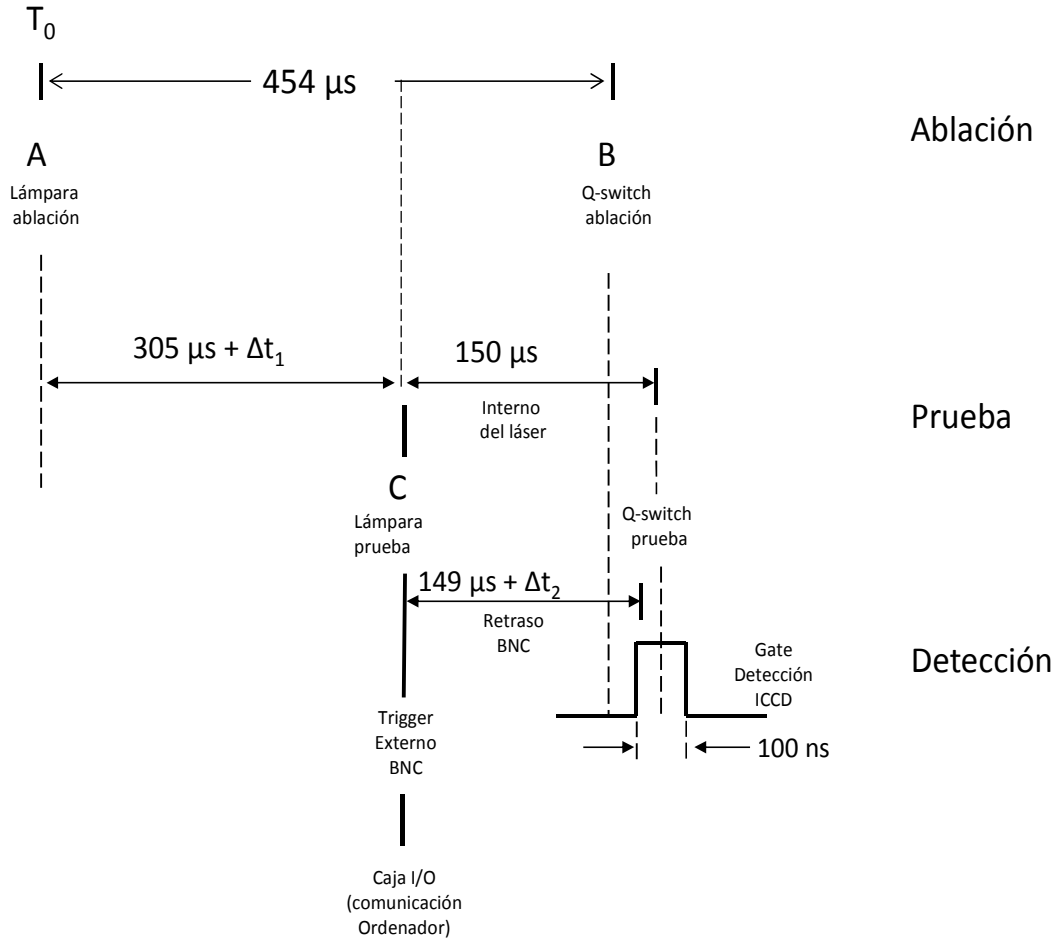


Figura 14 Esquema temporal del experimento de generación de armónicos. A, B, C y D son los canales de salida del controlador Stanford. T_0 corresponde al trigger interno del controlador y por tanto master trigger del experimento. A corresponde al disparo de las lámparas de descarga del láser de ablación. El canal B dispara el Q-switch del láser de ablación. El canal C (variable) corresponde al disparo de la lámpara de descarga del láser de prueba y actúa también como trigger externo del controlador BNC (empleando la salida CD). El retraso entre la lámpara y el Q-switch del láser de prueba se establece internamente en $150 \mu s$. El controlador BNC fija la apertura de la ventana de detección a través de los parámetros *delay* (variable) y *gate*.

2.3 Experimentos de espectroscopia de emisión óptica con pulsos de femtosegundos

En parte de este trabajo de Tesis Doctoral se describen experimentos de ablación de los semiconductores CdS y ZnS realizados con pulsos ultracortos. En este caso el estudio óptico de la composición y la dinámica de expansión de la pluma y de las emisiones con resolución espacial y temporal de la emisión se llevó a cabo en una cámara de vacío con detección de las emisiones a través de un monocromador acoplado a una cámara ICCD. Se trata de un sistema muy similar al ya descrito en la sección anterior.

2.3.1 Esquema global del experimento y metodología

Un esquema general del montaje empleado con las partes fundamentales del experimento, láser empleado, cámara de vacío y sistema de detección se muestra en la Figura 15:

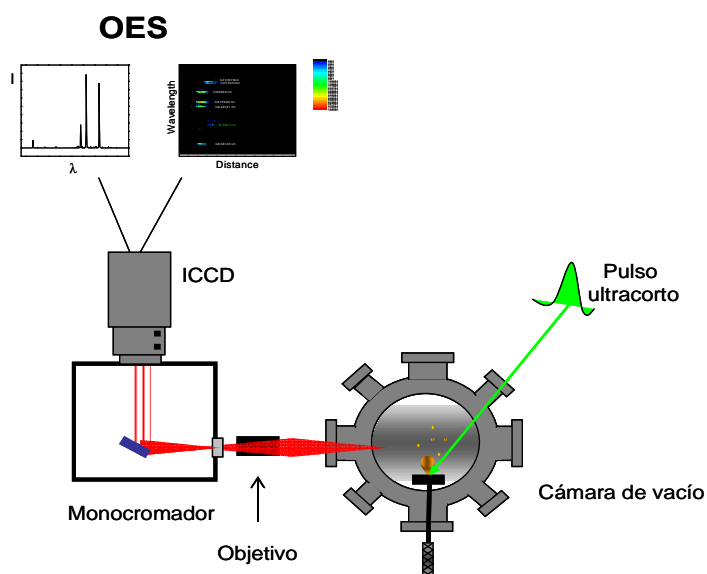


Figura 15 Esquema del sistema experimental empleado en experimentos de ablación de los semiconductores CdS y ZnS con pulsos ultracortos y detección de emisiones ópticas (OES, de sus siglas en inglés *optical emission spectroscopy*).

La espectroscopia óptica de emisión, de las especies presentes en la pluma de ablación, con resolución espacial y temporal se llevó a cabo haciendo incidir a 45° el láser de ablación sobre una pastilla del material en estudio. El haz láser entra en la cámara a través de un espejo de aluminio y una lente de 25 cm de focal. La energía

del láser se controla con filtros neutros situados antes del espejo de aluminio, y su frecuencia de repetición (33 Hz), con un shutter electrónico situado también antes del espejo.

Las emisiones son recogidas con ayuda de un objetivo Nikon que está conectado a un monocromador a su vez acoplado a una ICCD en modo de detección pulsada.

2.3.2 Sistema láser de pulsos ultracortos

La fuente láser empleada en estos estudios fue un láser de estado sólido Nd: vidrio modelo *Twinkle* de *Light Conversion Ltd*. La energía máxima de salida por pulso de este láser es de 4 mJ a una frecuencia de repetición de 33 Hz. La longitud de onda fundamental es 1055 nm, con una duración de pulso de aproximadamente 1 ps. La longitud de onda de la radiación fundamental puede ser doblada mediante generación de segundo armónico (SHG, por sus siglas en inglés). La energía máxima por pulso de este segundo armónico es de aproximadamente 1 mJ, su longitud de onda de 527 nm y la duración del pulso de ~250 fs.

La acción láser se debe a los iones Nd^{3+} presentes como impurezas en una matriz fosfato – cristal. La ventaja del uso de un medio láser amorfo frente a un medio cristalino (como es el caso de los láseres de Nd: YAG) es que se puede obtener un ensanchamiento de las líneas y por tanto un mayor número de modos longitudinales en la cavidad resonante, los cuales pueden ser anclados adecuadamente para producir pulsos ultracortos de aproximadamente 1 ps de duración. El láser está compuesto por dos partes, un **oscilador máster (OM)** y **amplificador regenerativo (AR)**.

El **oscilador (OM)** es el principal resonador y contiene dos cabezas láser alimentadas por lámparas de flash. En este resonador se obtienen pulsos de 1 ps mediante anclado de modos activo – pasivo controlado por retroalimentación. Para el anclado de modos pasivo se utiliza un absorbente saturable (colorante) que permite el anclado de fase de todos los modos longitudinales dentro de la cavidad, además de proporcionar pulsos con un FWHM de 1 - 1.2 ps y una energía media de 1 mJ. La intensidad láser en el MO se mantiene baja para evitar dañar los componentes ópticos.

El anclado de modos activo se lleva a cabo mediante un modulador electro óptico (célula de Pockels controlada por radiofrecuencia), que trabaja como un obturador rápido que mejora el anclado de los modos longitudinales y asegura la alimentación de pulsos de intensidad controlada hacia el *extensor* (del inglés *stretcher*). El tren de pulsos a la salida del oscilador presenta una energía por pulso de 1 mJ.

Al igual que se describió para el sistema de Ti:zafiro, la amplificación de los pulsos láser se realiza en tres etapas: extensión de los pulsos temporalmente, amplificación, y posterior recompresión. El *extensor* expande los pulsos hasta 300 ps mediante dos redes holográficas recubiertas de oro de 1800 líneas/mm y una eficiencia de difracción superior al 95%. La célula de Pockels permite la entrada de algunos pulsos extendidos temporalmente en el **amplificador regenerativo (AR)**, que es un resonador similar al oscilador MO, donde se amplifican hasta 7 mJ con un pequeño estrechamiento espectral y efectos de modulación de fase despreciables. Los pulsos amplificados son extraídos a través de una célula de Pockels al compresor donde se vuelven a comprimir de nuevo para obtener una duración de 0.8 – 1 ps. La energía de salida del pulso es de 4 mJ a 1055 nm y la frecuencia de repetición es de 33 Hz.

Generación del segundo armónico: acortamiento temporal y generación de pulsos de femtosegundos

La generación de pulsos de femtosegundos se consigue mediante la técnica de compresión no lineal del pulso. La compresión se basa en una determinada configuración de velocidades de grupo, que se consigue en el doblado de frecuencias en cristales KDP tipo II con longitudes de onda de alrededor de 1 μm [6]. Cuando un cristal tipo II es irradiado simultáneamente por dos pulsos con polarización extraordinaria (e) y ordinaria (o) con frecuencias centrales $\omega_e = \omega_o = \omega$, la simultaneidad de los pulsos durante su propagación conduce a la generación de un pulso de segundo armónico con una frecuencia central $\omega_2 = 2\omega$. Sin embargo la eficiencia de conversión depende de la dispersión de la velocidad de grupo que hace que se pierda el solapamiento espacial a medida que el pulso se propaga dentro del cristal. Para evitar esto y aumentar la eficiencia de conversión, el pulso (e), con una velocidad de grupo más alta ($v_e > v_o$) podría ser retrasado con respecto al pulso (o) para crear las condiciones que permitiesen un solapamiento durante más tiempo.

Ajustando el espesor del cristal KDP, y el retraso entre la componente ordinaria y extraordinaria, es posible conseguir que el solapamiento espacial entre los pulsos (e) y (o) ocurra en un intervalo de tiempo muy corto, dando lugar a un segundo armónico de duración temporal significativamente menor que el pulso fundamental, como se muestra en la Figura 16:

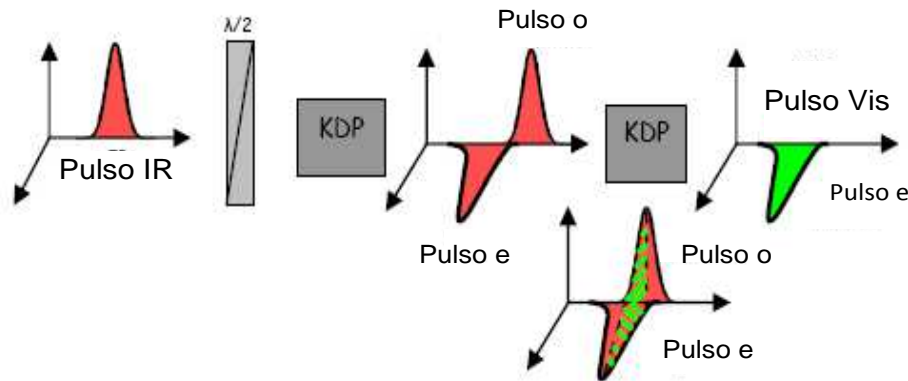


Figura 16 Esquema del aparato de compresión no lineal usado para el doblado de frecuencias del fundamental del láser de Nd: vidrio. Figura de la Tesis Doctoral de Marco Vitiello [5].

Esta peculiar compresión no lineal se consigue en este láser principalmente mediante tres componentes ópticos, una lámina $\lambda/2$ y dos cristales KDP. El pulso infrarrojo de ps (4 mJ) se lleva a la lámina $\lambda/2$ que rota la polarización. Después el pulso entra en un cristal KDP tipo II de 15 mm de longitud y se propaga como una superposición del rayo ordinario y extraordinario que consigue una dispersión de velocidad de grupo que los desfasa y retrasa. La señal del segundo armónico generada es despreciable debido al desajuste de fase entre los rayos (e) y (o). Finalmente el pulso retrasado entra en un cristal KDP tipo II de 20 mm de longitud donde se recupera el desajuste de fase y lleva a un solapamiento detectable en una ventana temporal de aproximadamente 0.25 ps con una energía convertida de 1 mJ a 527 nm.

Esta radiación constituye la fuente de luz de fs usada en los experimentos llevados a cabo con el láser de Nd:vidrio a 527 nm.

El cuarto armónico (263 nm) se consigue doblando del mismo modo el segundo armónico, obteniendo así pulsos de 0.4 mJ.

Caracterización temporal: autocorrelador

La duración de los pulsos ultracortos se midió a través de un autocorrelador no colineal basado en la generación de segundo armónico (ver Figura 17). En la autocorrelación un pulso $E(t)$ y una réplica del mismo retardado un tiempo τ se mezclan en un elemento no lineal. Un divisor de haz separa la luz fundamental en dos réplicas. El 50% de la potencia que entra al autocorrelador se refleja en el divisor y luego llega a un reflector desde donde es conducido hasta el cristal no lineal. Este pulso tarda siempre el mismo tiempo en llegar al cristal. El pulso que sigue la trayectoria divisor de haz - espejo móvil - divisor de haz - cristal, y que es una réplica exacta del pulso anterior, llega al cristal con distintos retrasos dependiendo de la posición del espejo móvil. En la región donde las dos réplicas solapan, la distribución de intensidad del segundo armónico depende del comportamiento temporal del pulso fundamental. Cuando el retraso entre las dos réplicas es cero, la intensidad del segundo armónico es máxima. Por tanto, a partir de la distribución espacial del segundo armónico es posible obtener información del comportamiento temporal del pulso fundamental.

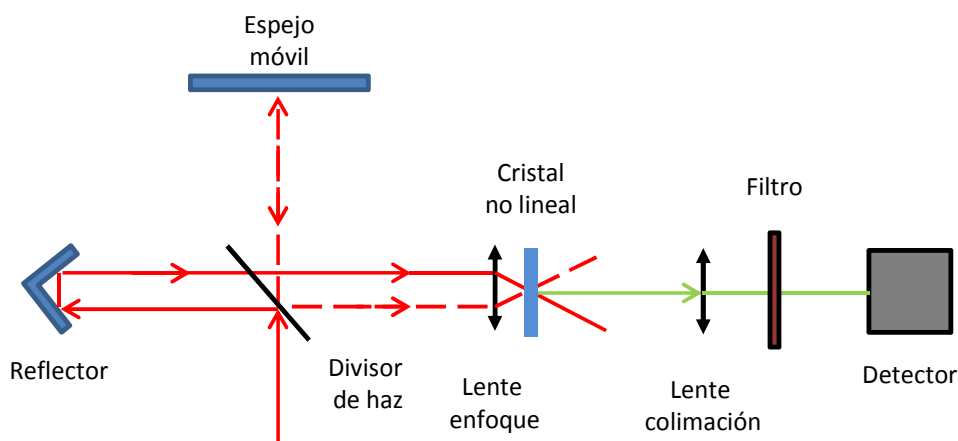


Figura 17 Autocorrelador no colineal con cristal no lineal para la generación del segundo armónico. La línea roja continua representa una de las réplicas del haz fundamental, la línea roja discontinua la otra réplica del haz fundamental y la línea verde el segundo armónico.

2.3.3 Cámara de vacío

La radiación laser proveniente del láser de Nd:vidrio es conducida hasta una cámara de vacío y focalizada sobre la muestra que está colocada sobre una superficie rotatoria. La cámara está construida en acero inoxidable y está conectada a una

bomba turbomolecular que proporciona un vacío de aproximadamente 10^{-7} mbar; esta bomba turbomolecular está conectada a una bomba rotatoria que proporciona un vacío previo de 10^{-2} mbar.

2.3.4 Detección de las emisiones espontáneas

El equipo de detección está constituido por un objetivo (Nikon, distancia focal 163 mm, relación de apertura F/3.6, un monocromador (Andor Shamrock) y una cámara ICCD (Andor iStar).

La emisión luminosa de la pluma es recogida sobre la rendija de entrada del monocromador mediante el objetivo. En el monocromador utilizado en estos experimentos se empleó una red de difracción de 300 líneas/mm para separar espectralmente la emisión de la pluma. Se consiguen así espectros con **resolución espectral** en una dimensión y espacial en la otra dimensión.

Una de las ventajas de este sistema es que la rendija de entrada del monocromador está orientada a lo largo del eje de expansión de la pluma, lo que proporciona la resolución espacial de las emisiones de la pluma. Por tanto, el eje horizontal de los espectros corresponde a la dirección de propagación de la pluma, y el vertical a la longitud de onda de la radiación emitida.

Los fotones emitidos son detectados en la cámara ICCD, que se hace operar en modo de detección pulsada (*gated*). La ganancia y la ventana temporal se ajustan con el fin de alcanzar una buena precisión respecto a la velocidad de propagación de la pluma y una relación señal/ruido razonable.

Las imágenes que se obtienen en la ICCD presentan ambos ejes con unidades de píxeles. En el eje vertical es preciso realizar una calibración píxel - longitud de onda, mientras que en el eje horizontal se realiza una calibración píxel - distancia a la superficie. Los espectros se adquieren por acumulación de la señal un determinado número de disparos láser a una frecuencia de repetición de 33 Hz. En la Figura 18 se muestra un espectro de emisión óptica de CdS bajo ablación en el visible.

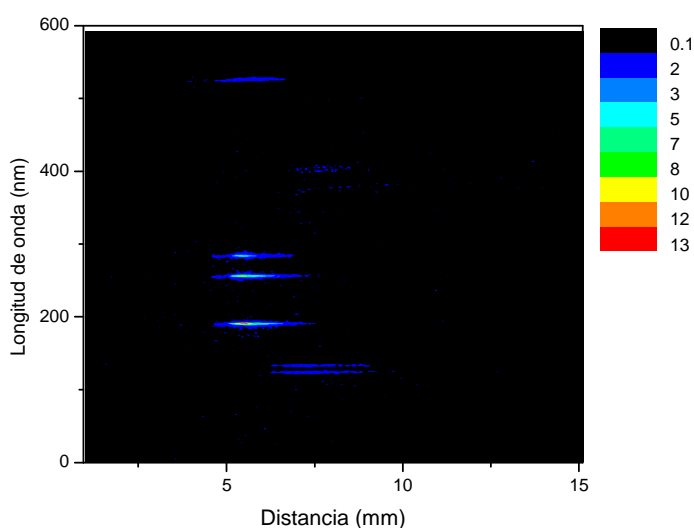


Figura 18 Imagen de las emisiones de la pluma de CdS producida a 527 nm resuelta espectralmente en 1D tras un retraso de 600 ns. La distancia 0 mm corresponde a la superficie de la muestra.

En este sistema existe la posibilidad de obtener imágenes de la pluma de ablación con **resolución espacial** en dos dimensiones (2D) cuando se utiliza el orden cero de la red de difracción (es decir, en modo de reflexión) y se registra la imagen de la pluma (sin rendija de entrada) en la ICCD en modo pulsado. Ambos ejes presentan en este caso unidades de píxeles, por lo que es necesario realizar una calibración espacial de la ICCD con el fin de convertir estas unidades a milímetros. Un ejemplo de este modo de trabajo puede verse en la Figura 19.

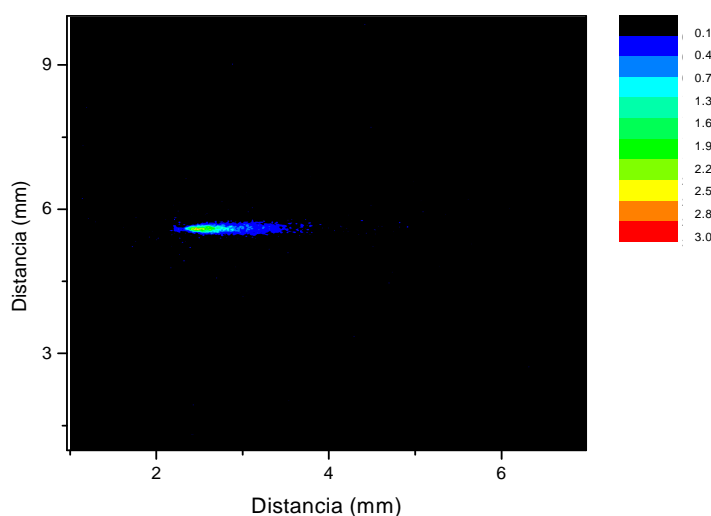


Figura 19 Imagen de la pluma de ZnS producida a 263 nm y para un retraso de 700 ns resuelta espacialmente en 2D. La distancia 0 mm corresponde a la superficie de la muestra.

Tanto las imágenes resueltas espectralmente como las imágenes de la pluma, se pueden recoger a diferentes retrasos respecto al disparo láser. El circuito electrónico que regula la apertura y cierre del intensificador se conoce como “gate” y se puede controlar mediante *software* variando dos factores: el retraso de la puerta que determina la apertura de la ICCD, y su anchura, que determina la anchura temporal del tiempo de adquisición de la ICCD. Por tanto, variando el tiempo de apertura de la puerta, es posible estudiar la dinámica temporal de las emisiones de la pluma.

2.3.5 Sincronización y adquisición

A diferencia de los experimentos realizados con pulsos de nanosegundos, en este caso el disparo director del experimento viene dado por el láser de ablación. Para la sincronización entre el disparo del láser y la cámara ICCD se utiliza una señal electrónica (SYNC OUT, de gran estabilidad) del láser que proporciona un pulso TTL anticipado unos 400-500 ns con respecto a la salida del pulso láser. Esta anticipación puede variarse. La cámara ICCD tiene un tiempo de respuesta de activación, es decir, el tiempo necesario para que la señal de input (el pulso TTL) active el intensificador MCP, de aproximadamente 50 ns.

El tiempo cero viene determinado por la llegada del láser a la muestra. El hecho de que se utilice un pulso TTL anticipado cientos de ns, permite sincronizar el tiempo cero de manera exacta observando la señal del pulso láser en la ICCD (luz dispersada a la longitud de onda del láser). Como la ventana temporal de la ICCD es del orden de 3 ns, se puede determinar el tiempo cero con una precisión del mismo orden. Para esta sincronización se emplearon dispositivos análogos a los descritos en las secciones anteriores, no detallados aquí por brevedad.

2.4. Experimentos de deposición con láser pulsado (PLD)

En este trabajo de Tesis Doctoral se presentarán resultados de experimentos de síntesis de materiales en los que se ha empleado el método de deposición con láser pulsado (PLD) con pulsos láser bien de nanosegundos, bien de femtosegundos de duración. En esta sección se incluyen también las técnicas de caracterización *ex situ* empleadas en el análisis de los depósitos fabricados.

2.4.1 Esquema global del experimento y metodología

El montaje básico para la realización de los experimentos es muy sencillo y se representa esquemáticamente en la Figura 20. Esencialmente, los pulsos láser se hacen incidir, focalizados, sobre la muestra de partida (una pastilla de CdS o ZnS, en este caso), que se sitúa en un posicionador giratorio en el interior de una cámara de vacío. Enfrentada a la muestra a una cierta distancia (típicamente, 3-4 cm) se sitúa el sustrato elegido, sobre el que se depositarán las partículas provenientes del proceso de ablación. Tras el número de pulsos elegido, el sustrato con el material depositado se extrae de la cámara para su análisis posterior a través de las técnicas *ex-situ* que serán descritas a continuación en esta sección.

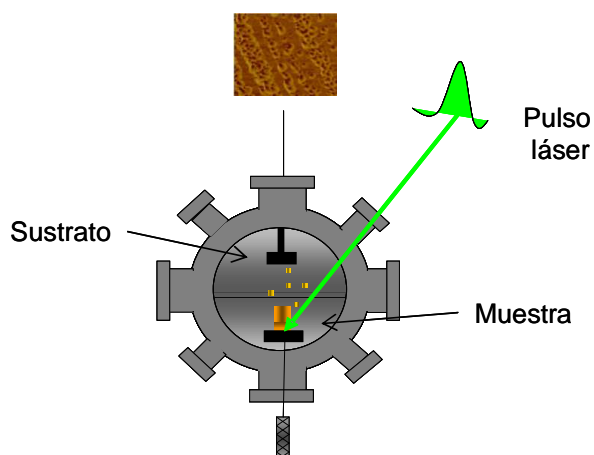


Figura 20 Esquema del montaje empleado para los experimentos de deposición por láser pulsado.

En los experimentos de **PLD** llevados a cabo con **pulsos de nanosegundos**, el láser de ablación utilizado fue el Nd:YAG que fue ya descrito en la sección 2.1.2.1.2, y se emplearon pulsos de 532 o 266 nm. Mediante tres espejos dicróicos de la longitud de onda correspondiente, un diafragma y una lente de 25 cm de focal, el haz láser se condujo hasta el interior de la cámara de vacío descrita en la sección 2.2.3. En esta cámara se introduce la muestra, que se hace interaccionar con el haz láser a 45°. A 4 cm de la muestra y en dirección perpendicular a su propagación se coloca un sustrato (consistente típicamente en una fina lámina rectangular de Si (100)) donde se depositan las especies eyectadas en la pluma. En este caso se disponía de un sistema de calefacción que permitía elevar la temperatura del sustrato hasta 500 °C. La temperatura se mide con ayuda de un termopar de construcción casera que produce un voltaje en función de la temperatura del sustrato y que a su vez está conectado a un controlador que permite variar esta temperatura.

Los experimentos de **PLD** con **pulsos de femtosegundos** se llevaron a cabo empleando para la ablación el láser de Nd:vidrio ya descrito en la sección 2.3.2, en particular su segundo y cuarto armónicos (527 y 263 nm, respectivamente). Los depósitos se fabricaron colocando un sustrato a temperatura ambiente (23 °C) a 3 cm de distancia de la superficie de la muestra. Los sustratos utilizados en estos experimentos fueron Si (100), mica y vidrio (este último para poder realizar medidas de absorción).

2.4.2 Técnicas de análisis *ex-situ* de los depósitos

En este trabajo de Tesis Doctoral se ha realizado un gran esfuerzo de caracterización de las plumas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS a través de técnicas como emisión óptica, espectrometría de masas o generación de armónicos. En cuanto a la descripción de los materiales finales que pueden sintetizarse a través de la técnica de deposición por láser pulsado (PLD), lo más interesante es la caracterización posterior, o *ex-situ*, de las propiedades de los depósitos (composición, morfología, etc.) realizadas tras la deposición mediante técnicas de caracterización. En este trabajo se han empleado diferentes técnicas para la caracterización de los depósitos fabricados. La morfología superficial de los depósitos fue analizada por Microscopia de Fuerza Atómica (*Atomic Force Microscopy*, **AFM** por sus siglas en inglés) y Microscopia de Barrido Electrónico Ambiental (*Environmental Scanning Electron Microscopy*, **ESEM** por sus siglas en inglés). Su calidad cristalina y su composición fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (*X-ray Diffraction*, **XRD** por sus siglas en inglés) y por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, **XPS** por sus siglas en inglés) respectivamente. Finalmente, las propiedades ópticas de los depósitos fueron estudiadas midiendo su **fotoluminiscencia** a temperatura ambiente en el UV-Vis y su **absorción óptica**.

2.4.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica

La técnica predecesora de la Microscopia de Fuerza Atómica fue la Microscopia de Efecto Túnel. Binnig y Röhrer [7], basándose en este efecto cuántico, consiguieron alcanzar por primera vez resolución atómica llegando a medir fuerzas de 10^{-18} N. Esta técnica se basa en aplicar un potencial entre una sonda metálica y un sustrato conductor que genera una corriente electrónica por efecto túnel que permite obtener una imagen de dicha superficie. La intensidad de la corriente depende de la distancia entre la sonda y la superficie del sustrato así como de la densidad local de estados del mismo. La principal limitación de esta técnica es que es aplicable sólo al estudio de materiales conductores.

Como alternativa a esta técnica se desarrolló la Microscopia de Fuerza Atómica [8], técnica que puede aplicarse al estudio de casi cualquier superficie (vidrios, cerámicas, polímeros, etc.). Se basa en el mismo principio de operación que la Microscopia de Efecto Túnel pero puede responder a una mayor variedad de interacciones como las

débiles fuerzas de Van der Waals producidas por interacción entre nubes electrónicas vecinas. En el modo habitual de trabajo, la punta se ve obligada a recorrer un determinado contorno análogo a la topografía de la muestra para mantener estas fuerzas constantes. Las fuerzas son atractivas cuando la sonda se encuentra lejos de la superficie del sustrato y se convierten en repulsivas a medida que se va acercando; las distancias típicas entre sonda y sustrato son de unas pocas décimas de nanómetros. En la Figura 21 se muestra un esquema del funcionamiento de la técnica. Tal como se observa en esta figura, los AFM funcionan detectando los cambios en la posición de la punta a través de la medida de la posición del reflejo de un láser sobre ella.

En AFM existen tres modos de operación, *modo de contacto*, *modo de no contacto* y *modo de contacto intermitente*. En el modo de contacto, las fuerzas interatómicas que actúan entre la punta y la superficie son de carácter repulsivo, mientras que en modo de no contacto, estas fuerzas son atractivas y de largo alcance. En el modo de contacto intermitente se alterna entre los dos modos descritos anteriormente, obteniendo resolución mejorada en ciertos casos.

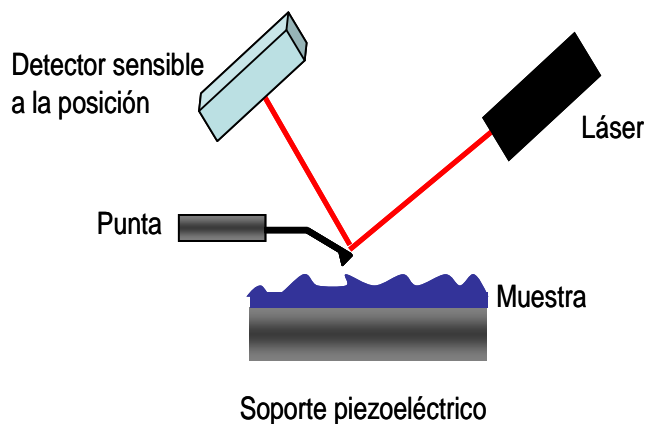


Figura 21 Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

El modo utilizado en nuestras medidas fue el modo de *contacto intermitente*. Este modo elimina las fuerzas de arrastre del modo de contacto, por lo que no se daña la muestra cuando se estudian materiales blandos o elásticos. Un piezoeléctrico hace vibrar la punta a una frecuencia cercana a su resonancia. Cuando la punta está alejada de la superficie vibra con una amplitud A_0 (amplitud libre) con valores entre 20 y 100 nm. Al aproximarse a la superficie, la amplitud de esta oscilación disminuye, debido a las pérdidas de energía ocasionadas por la interacción. Un bucle de

retroalimentación aleja entonces la punta de la muestra hasta registrar valores similares de la amplitud de oscilación. De este modo, la punta se mueve sobre la superficie de la muestra proporcionando información sobre las alturas en cada punto. Las imágenes AFM, por tanto, son topografías de la superficie de una muestra. En modo de contacto intermitente se puede obtener una imagen de la superficie y de la fase. En la Figura 22 se muestra como ejemplo una imagen AFM típica [9]:

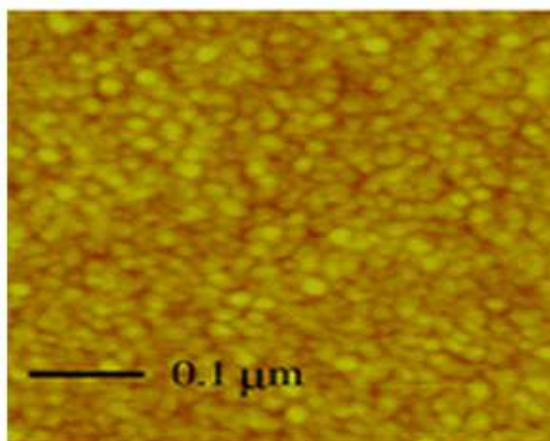


Figura 22 Imagen AFM de una película de TiO_2 .

La imagen de fase se obtiene midiendo el desfase entre la oscilación de la sonda y el piezoeléctrico que provoca esa oscilación, ya que este desfase es muy sensible a variaciones en la composición. Durante una medida se puede obtener información simultánea sobre la topografía y la fase.

En nuestro caso la microscopia de fuerza atómica se ha empleado para determinar las características morfológicas de la superficie de los depósitos de CdS y ZnS fabricados por PLD, especialmente el tamaño y la densidad de nanopartículas. Las imágenes obtenidas tenían una resolución típica de 1-2 nm. En algunos casos también ha permitido determinar el espesor de los depósitos. Se emplearon dos microscopios de fuerza atómica diferentes: un Nanoscope IIIa de Veeco perteneciente al Departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC y un Digital Instruments Nanoscope IIIa situado en los laboratorios del Departamento de Ciencias Físicas de la Universidad Federico II de Nápoles.

2.4.2.2 Microscopia electrónica de barrido ambiental

En la técnica SEM (*Scanning Electron Microscopy*), la imagen de la muestra se obtiene mediante el barrido de la superficie de ésta con un haz de electrones de alta energía (0.1-30 keV). Los fenómenos que se producen a partir de la interacción de estos electrones con los átomos de la muestra son los que proporcionan la información sobre las distintas propiedades de la muestra [10]. El primer microscopio basado en este principio fue propuesto por Knoll en el año 1935 [11], si bien fue en 1942 cuando Zworykin, Hillier y Snyder [12] presentaron un microscopio electrónico con un funcionamiento algo más similar al usado en la actualidad. El trabajo continuado de Sir Charles Oatley, de la Universidad de Cambridge, permitió mejorar gradualmente su diseño hasta convertirlo en rival del TEM (Transmission Electron Microscope) [13].

La Figura 23 muestra un esquema de la técnica SEM. El haz de electrones, generado en un cañón, pasa a través de las lentes condensadoras y de la lente objetivo y es focalizado sobre la superficie de la muestra. Este haz de electrones es barrido sobre la muestra con ayuda de unas bobinas. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, los electrones sufren una pérdida de energía por dispersión y absorción dentro de un volumen de interacción que va desde los 100 nm hasta los 5 μm de profundidad. El tamaño del volumen de interacción depende de la energía del haz de electrones, el número atómico y la densidad de la muestra examinada. La interacción entre el haz de electrones y la muestra da lugar a la emisión de electrones de alta energía por dispersión elástica, electrones secundarios por dispersión inelástica, electrones retrodispersados, rayos X, etc.

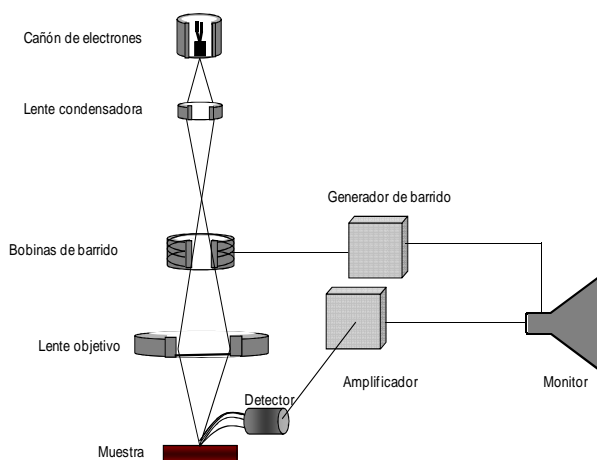


Figura 23 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Lo más habitual es que los equipos utilicen detectores de electrones secundarios. Los electrones secundarios son emitidos por la muestra en procesos de ionización inelásticos debido a la colisión con el haz incidente, altamente energético. Estos electrones, al ser de baja energía (inferior a 50 eV), vuelven a ser absorbidos por átomos adyacentes, pudiendo escapar de la muestra tan solo los electrones secundarios generados cerca de la superficie. Debido a esto, las imágenes formadas por electrones secundarios representan las características de la superficie de la muestra. Un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada región de la superficie.

La escala de resolución espacial máxima cambia dependiendo del microscopio. Un microscopio de barrido convencional tiene una resolución espacial del orden de 1-5 nm. La Microscopia de Barrido Electrónico es una de las técnicas más versátiles para el examen y análisis de las características microestructurales de superficies de distintos materiales gracias a la combinación de elevada resolución y gran profundidad de campo [10]. La profundidad de campo es la propiedad por la cual las imágenes de SEM pueden enfocar a la vez superficies que se encuentran a diferentes alturas, y depende de la divergencia del haz de electrones.

El factor de magnificación de la imagen es función del sistema de barrido más que de las lentes; cuanto menor sea el área barrida mayor es la ampliación, y por tanto una superficie en foco puede ser ampliada entre 3x y 150000 x. La imagen resultante es una distribución del mapa de intensidades de la señal emitida del área de la muestra barrida. La Figura 24 se muestra una imagen SEM de una película de Si [14]:

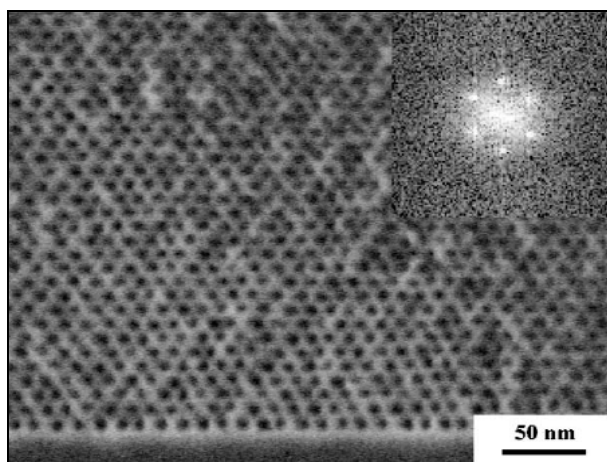


Figura 24 Imagen SEM en 2D de una película fina de Si hexagonal.

Una modificación de esta técnica es la **Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental**, donde para evitar la acumulación de carga eléctrica sobre la superficie de muestras no metálicas, éstas son estudiadas en una cámara con una cierta presión de gas en lugar de en vacío como se utiliza en la microscopia electrónica de barrido, de modo que los cationes generados por interacción del haz con el gas neutralizan las cargas negativas que se generan en la superficie.

En este trabajo la microscopia electrónica de barrido ambiental se ha utilizado para el análisis de los agregados de mayor tamaño presentes en algunos depósitos de CdS y ZnS fabricados por PLD. El equipo utilizado fue un Philips XL30 situado en los laboratorios del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC.

2.4.2.3 Difracción de Rayos X

Los rayos X constituyen una herramienta indispensable para el estudio de la estructura de la materia. La **Difracción de Rayos X** [15] (XRD, por *X-ray diffraction*) constituye una parte de la llamada espectroscopia de rayos X, que contiene las medidas de emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética en este rango espectral. La técnica XRD se ha aplicado tanto a sólidos cristalinos, para determinar la posición de los átomos en la red, como a grandes moléculas orgánicas como el ADN y las proteínas.

En 1912 Laue observó que las estructuras cristalinas podían actuar como redes de difracción para los rayos X debido a que las distancias interatómicas son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X. Bragg determinó que cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia θ , para que la radiación reflejada esté en fase y por tanto tenga lugar la difracción (interferencia constructiva), es necesario que la diferencia de recorrido de los rayos deflectados por dos plano cristalinos sea múltiplo de la longitud de onda incidente. La condición para que se produzca una interferencia constructiva del haz con ángulo de incidencia θ respecto a un plano del cristal es la siguiente:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

siendo d la distancia interplanar, n un número entero que representa el orden de difracción y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

Los átomos de un sólido cristalino se encuentran ordenados en planos cristalográficos que están caracterizados por los índices de Miller (hkl). Cuando sobre estas familias de planos incide un haz de rayos X, la radiación se difracta en los ángulos que satisfacen la condición de interferencia constructiva, y por tanto en ángulos cuyo seno es inversamente proporcional a la distancia interplanar y directamente proporcional a la longitud de onda de la radiación. La radiación coherente proveniente de la existencia de estructuras ordenadas periódicamente en el espacio, da lugar a la aparición de máximos de intensidad o reflexiones de Bragg que pueden ser registrados en un detector. La dispersión incoherente sólo contribuye a la aparición de un fondo continuo de radiación. Típicamente, esta técnica permite analizar muestras con una profundidad de penetración del orden de los micrómetros, aunque para obtener un patrón suelen ser suficientes espesores de 10-15 nm. En la Figura 25 se muestra un esquema de la técnica:

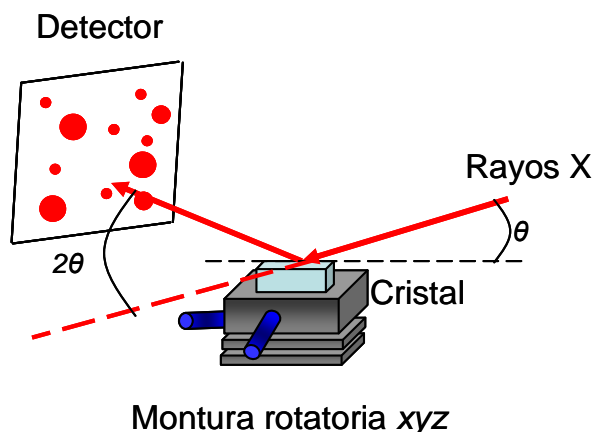


Figura 25 Esquema de la técnica de Difracción de rayos X.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia a los que la radiación está en fase, se hace girar el cristal. Registrando la radiación así obtenida sobre una placa fotográfica se obtiene el patrón de difracción, caracterizado por una serie de círculos concéntricos o por una serie de picos (difractograma). Los patrones de difracción son característicos de la estructura cristalina de la materia. Cada sustancia cristalina posee espaciados característicos entre planos atómicos; el conocimiento de estas distancias es suficiente para identificarla de una manera inequívoca. La Figura 26 muestra un ejemplo de patrón de XRD, en este caso de Fe_2O_3 .

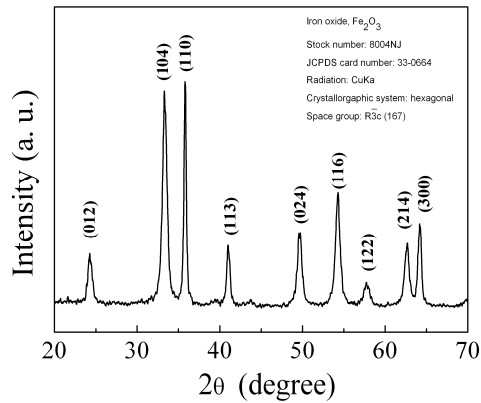


Figura 26 Patrón de difracción de rayos X del Fe_2O_3 (adaptado de [16]).

En muestras policristalinas con dominios de pequeño tamaño, se produce un ensanchamiento de los picos de difracción. En ese caso, la ecuación de Scherrer permite calcular el tamaño de los dominios cristalinos [17]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (7)$$

Donde D es el tamaño de los dominios, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura de las líneas a media altura (FWHM) y θ es el ángulo de Bragg. La ecuación de Scherrer relaciona el tamaño de las partículas con la anchura de los picos de difracción, aunque es importante hacer notar que sólo proporciona un límite inferior al tamaño de las partículas, ya que la anchura observada de los picos depende también del error instrumental, de las microtensiones presentes en la muestra, la temperatura y la heterogeneidad de la muestra.

La difracción de rayos X se ha empleado en este trabajo para el análisis de las estructuras cristalinas de los depósitos de CdS y ZnS fabricados por PLD y en la determinación del tamaño medio del dominio cristalino. Los equipos empleados fueron un Philips Xpert situado en los laboratorios del Instituto de Ciencias Agrarias del CSIC y un PANalytical XPert PRO MRD situado en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de difracción de Rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

2.4.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica

La **Espectroscopia Fotoelectrónica** se basa en la medida de las energías cinéticas de los electrones que provienen de un fenómeno de fotoionización de una muestra. Cuando se irradia una muestra con fotones de una energía superior a la de enlace de los electrones en el sistema material, los electrones son eyectados con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la energía de enlace [18, 19]. Estos estudios proporcionan información sobre la composición y el estado electrónico de la muestra. Suponiendo que los electrones no sufren ninguna colisión inelástica hasta que abandonan el sólido, se puede plantear el siguiente balance energético:

$$h\nu = E_f - E_i \quad (8)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_f la energía del estado final y E_i la energía del estado inicial.

La energía que aporta el fotón se puede dividir en la energía necesaria para arrancar un electrón desde su estado fundamental y la energía cinética que adquiere el electrón según la ecuación:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (9)$$

donde E_k es la energía cinética y E_b es la energía de enlace.

Sin embargo, lo que se mide experimentalmente sufre una ligera variación en la distribución de los valores de energía, de tal forma que el balance de energía es del modo:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_{\text{esp}} \quad (10)$$

donde Φ_{esp} es la función de trabajo del espectrómetro.

En función de la fuente de excitación, la técnica se ha dividido tradicionalmente en dos: por un lado XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), en la que se utilizan rayos X blandos y se examinan niveles internos; por otro, UPS (*UV-Visible Photoelectron Spectroscopy*), en la que se emplea radiación en el rango ultravioleta y visible, de modo que solo se arrancan electrones de orbitales de valencia. Esta técnica ofrece información sobre su energía, ocupación y carácter enlazante o antienlazante. Nos

centraremos a continuación en la técnica de XPS, ya que ha sido la empleada en este trabajo. En XPS, los rayos X provenientes de un tubo de rayos X inciden sobre la muestra, que se coloca próxima a la rendija de entrada del espectrómetro, y producen la eyección de electrones desde las capas internas. Los electrones eyectados pasan a través de la rendija al espectrómetro de electrones de alta resolución que mide su energía cinética. En la Figura 27 se muestra un esquema experimental, que debe encontrarse inmerso en un sistema de vacío:

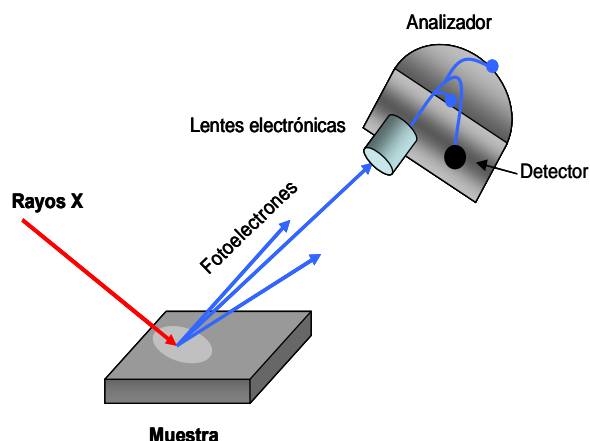


Figura 27 Esquema de la técnica de Espectroscopia Electrónica de rayos X.

Al detector de electrones llega un haz de electrones focalizado. A partir de la lectura del detector se obtiene un espectro de intensidades frente a energía de enlace. Las curvas presentan varios picos, y el área bajo cada uno de ellos es proporcional al número de electrones eyectados, es decir, al número de átomos en la muestra irradiada, mientras que la posición del pico es típica de cada elemento.

Los espectros se denotan del siguiente modo: el símbolo del elemento seguido de la notación del nivel electrónico desde el cual ha sido eyectado el electrón, indicando el número cuántico j , ya que es habitual que el desdoblamiento espín-órbita sea claramente observable. La Figura 28 muestra un espectro XPS típico [20]

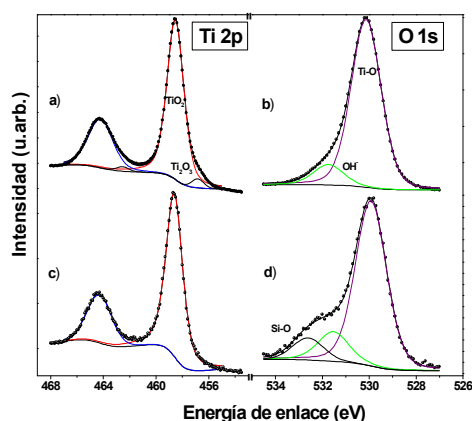


Figura 28 Espectro XPS del Ti y el O de una película fina de TiO_2 [20].

Esta espectroscopia es aplicable a todos los elementos (excepto hidrógeno) en estado sólido, líquido y gas, pero es más fácilmente aplicable a sólidos en polvo. Normalmente la profundidad de escape de los electrones eyectados es de unos 5 nm, por lo que la capa superficial de 5 nm debe ser representativa de la muestra. La espectroscopia fotoelectrónica no solo permite la identificación de los elementos presentes en una muestra, sino también su estado de oxidación y su entorno químico, ya que la posición exacta de los picos depende de estos factores.

En este trabajo la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se empleó en la determinación de las energías de enlace de los átomos de Cd, Zn y S y su estequiometría en los depósitos fabricados mediante PLD. El espectrómetro utilizado fue un Leybold LHS-10 XPS situado en los laboratorios de espectroscopia fotoelectrónica del Instituto de Química Física Rocasolano del CSIC.

2.4.2.5 Espectroscopia de fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una herramienta muy valiosa para el estudio de materiales en estado sólido con aplicaciones optoelectrónicas. Las medidas de fotoluminiscencia proporcionan datos sobre los mecanismos de recombinación y relajación, y por tanto aportan información sobre las propiedades electrónicas de estados excitados. La espectroscopia de fotoluminiscencia se ha utilizado ampliamente en la investigación con semiconductores como GaAs, Si, etc. [21]. Uno de los objetivos es desarrollar aparatos electroluminiscentes como diodos emisores de luz y láseres, lo que se consigue normalmente después de que los mecanismos de

emisión hayan sido estudiados en detalle mediante espectroscopia fotoluminiscente [22].

En la espectroscopia fotoluminiscente la muestra es iluminada con un láser o lámpara con energías por fotón superiores a E_g (energía del *bandgap*). En algunos casos la muestra se coloca sobre un criostato para disminuir su temperatura y así aumentar la señal fotoluminiscente, ya que al disminuir la temperatura se disminuye el número de recombinaciones no radiativas. Los láseres son utilizados en la excitación de las muestras porque ofrecen una resolución espacial localizada, una profundidad de penetración definida y una distribución de electrones y huecos inicial monoenergética [21]. La luminiscencia es emitida desde la zona irradiada en todas direcciones. Una porción de esta emisión se recoge con una lente y se focaliza sobre la rendija de entrada de un espectrómetro. El espectro se obtiene de la medida de la intensidad a cada longitud de onda con un detector sensible como un tubo fotomultiplicador o una cámara ICCD (ver Figura 29).

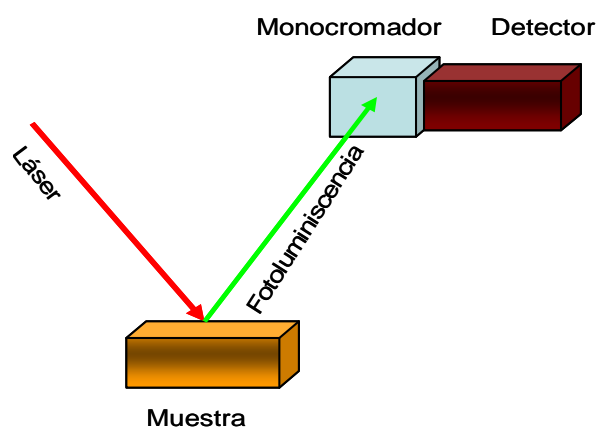


Figura 29 Esquema de la técnica de Espectroscopia de Fotoluminiscencia.

Existen distintas variaciones de esta técnica, por ejemplo la espectroscopia de fotoluminiscencia de excitación, donde la muestra es excitada con un láser sintonizable y se mide la intensidad luminiscente en el pico de emisión en función de la longitud de onda de excitación. En la espectroscopia de fotoluminiscencia resuelta en tiempo, la muestra es excitada con un pulso de luz muy corto y el espectro de emisión es recogido en función del tiempo a partir de la llegada del pulso. En la Figura 30 se muestra un espectro típico de fotoluminiscencia:

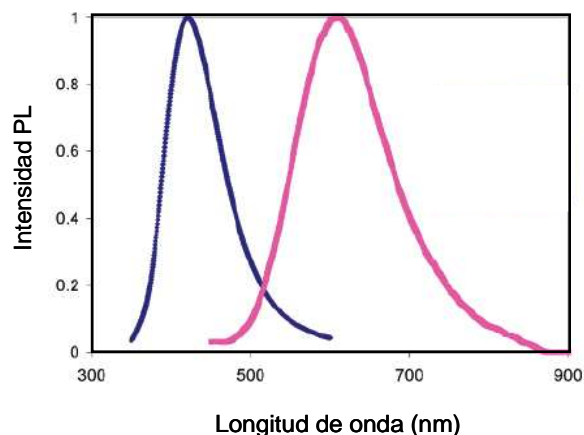


Figura 30 Espectros de fotoluminiscencia normalizados de nanopartículas de Si [23].

La espectroscopia de fotoluminiscencia permite cuantificar la eficiencia de emisión óptica, así como la composición del material, el contenido de impurezas y defectos o el espesor de la capa de un depósito. También permite determinar el *bandgap* en materiales semiconductores. El rango de energía característico de la emisión está relacionado con el *bandgap* del material semiconductor, y la intensidad relativa y la respuesta temporal de la emisión están relacionadas con la estructura de la banda. La Figura 31 muestra un diagrama simplificado de los niveles involucrados en el proceso de fotoluminiscencia.

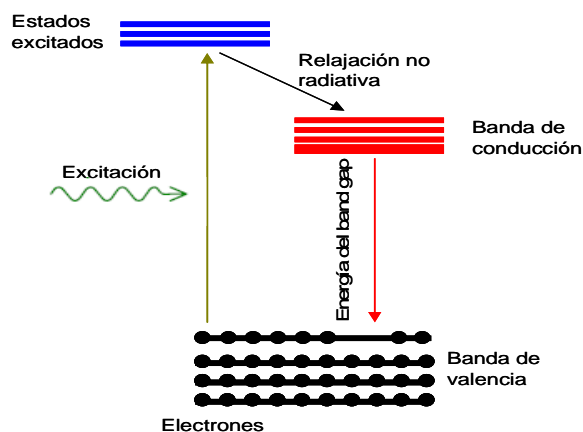


Figura 31 Diagrama simplificado del proceso de fotoluminiscencia en el caso de un semiconductor.

La espectroscopia de fotoluminiscencia nos ha permitido explorar las propiedades ópticas de los depósitos de CdS y ZnS fabricados mediante PLD y determinar si son fotoluminiscentes. Las bandas de los espectros de fotoluminiscencia son

características de las rutas de desexcitación del material y su posición y anchura están relacionadas con la composición del material y la densidad de estados trampa o de defectos. El equipo utilizado en las medidas de fotoluminiscencia fue un láser de HeCd (Kimmon modelo IK5752I-G) y un monocromador situados en los laboratorios del Departamento de Ciencias Físicas de la Universidad Federico II de Nápoles.

2.4.2.6 Espectroscopia de absorción

Cuando un haz de luz incide sobre una muestra, parte de la luz incidente es absorbida y parte reflejada; el resto de la radiación se transmite. La espectroscopia de absorción está basada en la ley de Lambert-Beer [24, 25]:

$$I = I_0 10^{-A} \quad (11)$$

donde I es la intensidad transmitida, I_0 es la intensidad inicial y A es la absorbancia. La absorbancia es igual al producto de la absorptividad molar (ϵ), el camino óptico (l) y la concentración (C).

Las fuentes de radiación que se suelen utilizar en los espectrofotómetros comerciales son lámparas de filamento de tungsteno que emiten radiación continua desde 350 hasta 2500 nm. En la región ultravioleta se emplean lámparas de alta presión de deuterio o hidrógeno; éstas cubren un rango que va desde 150 hasta 350 nm [26]. El haz de la fuente se hace incidir sobre la muestra y sobre un blanco (haz de referencia) simultáneamente. Por diferencia se obtiene la radiación absorbida por dicha muestra (ver Figura 32).

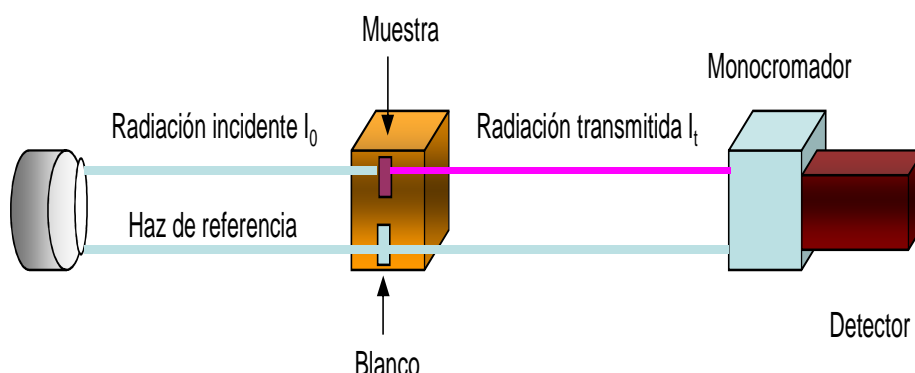


Figura 32 Esquema de la técnica de Espectroscopia de Absorción.

La radiación transmitida por la muestra llega a la rendija de un monocromador que la separa espectralmente. Tras el monocromador se sitúa un detector sobre el que se hace incidir la radiación proveniente de la muestra y/o el haz de referencia. Los detectores más sensibles usados en los espectrofotómetros son tubos fotomultiplicadores con ventanas de cuarzo.

El espectro de absorción se obtiene barriendo todas las longitudes de onda de irradiación y recogiendo las corrientes detectadas por el fotomultiplicador. Las corrientes están calibradas para cada nivel de transmitancia, de este modo, por diferencia entre la intensidad incidente y la transmitida, se puede obtener la absorbancia de la muestra. Cada material posee bandas de absorción características en determinadas regiones espectrales, y los espectros proporcionan información sobre estructura electrónica y estados excitados.

En este trabajo la espectroscopia de absorción se ha utilizado para determinar las propiedades ópticas de absorción de los depósitos de CdS y ZnS fabricados mediante PLD. El equipo empleado en las medidas fue un espectrómetro Shimadzu UV-3600 situado en los laboratorios del Instituto de Estructura de la Materia del CSIC.

2.5 Ubicación de los sistemas experimentales

Este trabajo de Tesis Doctoral se ha realizado en tres ubicaciones diferentes, debido a la variedad de técnicas y fuentes láser requeridas.

Por una parte, los sistemas láser de pulsos de nanosegundos descritos en las secciones 2.1.2.1.1, 2.1.2.1.2, 2.1.2.1.3 , 2.1.2.2.2 y 2.2.2.2 (Nd:YAGs, XeCl, F₂) se encuentran en los laboratorios del grupo LANAMAP (Láseres, Nanoestructuras y Procesado de Materiales) del Instituto de Química Física Rocasolano del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, así como también la máquina de tiempo de vuelo descrita en 2.1.3.1 y el sistema para la detección de emisiones luminosas, generación de armónicos y deposición por láser pulsado descrita en 2.2.3.

Algunos experimentos de espectrometría de masas se realizaron en una máquina de tiempo de vuelo de tipo reflectrón descrita en el apartado 2.1.3.2, y en ese caso se emplearon los láseres descritos en 1.1.1.2 (Nd:YAG, nanosegundos) y 2.1.2.1.3 (Ti:zafiro, femtosegundos) sitos en el CAI de Espectroscopia Multifotónica y de

Femtosegundos de la Universidad Complutense de Madrid. Estos experimentos se realizaron en colaboración con el profesor Luis Bañares, del Departamento de Química Física I de la Facultad de Ciencias Químicas, perteneciente a la Unidad Asociada "Química Física Molecular" del CSIC.

Por último, los experimentos de detección de emisiones luminosas y deposición con láser pulsado realizados con pulsos ultracortos se han llevado a cabo con los sistemas descritos en 3.1, 3.2 y 3.3. Este sistema se encuentra en los laboratorios de la facultad de física de la Universidad Federico II de Nápoles. Los experimentos correspondientes a esta parte de la Tesis se realizaron durante una estancia breve asociada a la beca predoctoral de la que disfruté, que contaron con la supervisión adicional del profesor Salvatore Amoruso.

2.6 Referencias

- [1] Hargrove L., Fork R. y Pollack M., *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 4, 1964.
- [2] Strickland D. y Mourou G., *Opt. Comm.*, **56**, 219, 1985.
- [3] Tesis Doctoral de Ricardo Torres, *Estudios fundamentales de ablación láser. Aplicaciones a la formación de clusters y al microanálisis de superficies*, Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear, Universidad Complutense de Madrid, 2003.
- [4] Tesis Doctoral de Solenne Gaspard, *Procesos de modificación láser de biopolímeros*, Departamento de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 2009.
- [5] Tesis Doctoral de Marco Vitiello, *Ultrashort laser ablation of solid targets*, Departamento de Ciencias Físicas, Universidad Federico II de Nápoles, 2005.
- [6] Wang Y. y Dragila R., *Phys. Rev. A*, **41**, 5645, 1990.
- [7] Binnig G., Rohre H., Gerber Ch. y Weibel E, *Phys.Rev.Lett.*, **49**, 57, 1982.
- [8] Binnig G., Quate C., y Gerber Ch., *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930, 1986.
- [9] Yang W. , Marino J. , Monson A. y Wolden C. , *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 1573, 2006 .
- [10] Reimer L., *Scanning Electrón Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, 1998.
- [11] Knoll M., *Zeitschrift für technische Physik*, **16**, 467, 1935.
- [12] Zworykin V., Hillier J. y Snyder R., *Bull. Amer. Soc. Test. Mater.*, **117**, 15, 1942.
- [13] Oatley C., *J. Appl. Phys.*, **53**, R1, 1982.

- [14] Wu C-W., Yamauchi Y., Ohsunaab T. y Kuroda K., *J. Mater. Chem.*, **16**, 3091, 2006.
- [15] Quinn J. y Yi K-S., *Solid State Physics Principles and Modern Applications*, Springer, 2009.
- [16] *Página web* <http://www.nanoamor.com>
- [17] Scherrer P., "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **26**, 98, 1918.
- [18] Nefedov V., *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*, V.S.P. Intl Science, 1988.
- [19] Campos J., *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, Marisol Faraldos-Consuelo Goberna, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2002.
- [20] Walczak M., Oujja M., Marco J., Sanz M. y Castillejo M., *Appl. Phys. A*, **93**, 735, 2008.
- [21] Gilliland G., *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **18**, 99, 1997.
- [22] Fox M., *Optical properties of solids*, Oxford, 2001.
- [23] Li X., He Y., Talukdar S. y Swihart M., *Langmuir*, **19**, 8490, 2003.
- [24] Lambert J-H., *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, 1760.
- [25] Beer A., *Annalen der Physik und Chemie*, **86**, 78, 1852.
- [26] Sathyanarayana D., *Electronic Absorption Spectroscopy and related techniques*, University Press (India) Limited, 2001.

Capítulo 3 Caracterización de la pluma de ablación

3.1 Introducción

El objetivo de este estudio ha sido caracterizar las plumas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS mediante espectroscopia de emisión óptica (OES por sus siglas en inglés) y espectrometría de masas (MS por sus siglas en inglés) como paso previo a los experimentos de Generación de Armónicos (HG por sus siglas en inglés) en plumas de ablación y Deposición por Láser Pulsado (PLD por sus siglas en inglés). En cierto modo este estudio está concebido en este trabajo como una base para obtener datos de referencia para los estudios posteriores que constituyen el núcleo del trabajo. Los análisis se han llevado a cabo utilizando duraciones de pulsos láser largos (nanosegundos) y ultracortos (femtosegundos) y en las mismas regiones espectrales de los experimentos presentados en los capítulos 4 y 5.

El estudio de las propiedades de la pluma hace posible identificar y proporcionar una valiosa información sobre las especies presentes en ella. Su caracterización puede ayudar a determinar los emisores responsables de la radiación armónica y a su vez comprender mejor los procesos involucrados en la agregación de las partículas en los depósitos. Además, se han podido obtener los umbrales de ablación de los materiales bajo estudio y determinar parámetros termodinámicos como la temperatura y la densidad electrónica en la pluma.

La espectroscopia de emisión óptica se emplea en el análisis de la composición elemental de materiales, principalmente especies atómicas y diatómicas [1]. A partir de la detección de la radiación emitida por el plasma de ablación se obtiene un espectro de emisión que pone de manifiesto la composición elemental de la superficie del material ablacionado. La técnica permite detectar emisiones de átomos e iones y en ocasiones también de especies moleculares. A partir de la posición (longitud de onda de emisión) de las líneas de emisión y de sus intensidades relativas es posible identificar inequívocamente las especies responsables de dichas emisiones y obtener información sobre su abundancia en la muestra. A partir de los espectros de emisión es posible en ciertos casos obtener parámetros termodinámicos como la temperatura y la densidad electrónica en la pluma.

Una de las limitaciones importantes de la espectroscopia de emisión óptica es el ser solo sensible a especies electrónicamente excitadas. Además, no suele ser posible

tampoco la detección de especies poliatómicas, debido a que sus estados electrónicos excitados normalmente presentan rutas rápidas de desexcitación no radiativa. Por todo ello, la técnica se emplea fundamentalmente para la monitorización de especies atómicas o diatómicas.

La espectroscopia de emisión óptica puede utilizarse para monitorizar la dinámica de las nanopartículas presentes en la pluma de ablación. En diversos materiales se ha observado una emisión continua sin estructura a retrasos entre la ablación y la detección superiores a 0.5 μ s y diferentes distancias de la superficie de la muestra. Esta emisión es atribuida a nanopartículas calientes que se comportan como un cuerpo negro y cuya emisión es debida a la temperatura del sistema [2].

La espectrometría de masas por ablación láser (LAMS, *Laser Ablation Mass Spectrometry*) es una técnica de microanálisis químico de superficies sólidas basada en la detección de los iones presentes en la pluma de ablación. Un tipo de espectrometría de masas es la espectrometría de masas de tiempo de vuelo (TOF-MS por sus siglas en inglés) en la que a partir del tiempo de vuelo de las especies es posible calcular su masa y por tanto identificarlas inequívocamente. Esta técnica combinada con postionización permite también llevar a cabo la detección de las especies neutras y realizar estudios de dinámica. El TOF-MS combinado con láseres pulsados posee la ventaja de poder detectar la totalidad de las especies generadas en cada pulso del láser, lo que le confiere a la técnica gran rapidez, basta un solo pulso láser para obtener un espectro de masas completo.

La cantidad de material necesario para llevar a cabo el análisis, si la sensibilidad es suficientemente alta, puede ser de varias capas de átomos [3]. Esta sensibilidad convierte a LAMS en una técnica idónea para el estudio de procesos poco energéticos; en cambio, los métodos ópticos requieren fluencias láser más altas para generar plumas de emisión suficientemente intensas. LAMS debido a su gran sensibilidad y su capacidad para detectar átomos, moléculas y clusters ionizados permite la caracterización de cualquier tipo de material: metales, semiconductores o aislantes, a partir de un pequeño volumen de la superficie. Esta técnica posee numerosas aplicaciones, desde la caracterización de aleaciones metálicas y componentes cerámicos hasta el microanálisis de materiales biológicos [4].

La combinación de la espectroscopia óptica de emisión con la espectrometría de masas permite completar el estudio de la composición de las plumas de ablación ya

que esta última proporciona información sobre especies moleculares, agregados y partículas de mayor tamaño. Ambas técnicas presentan una alta sensibilidad, una alta rapidez de análisis cuando se combina con láseres pulsados y una gran versatilidad en el análisis de materiales sólidos.

3.2 Resultados

3.2.1 Determinación de los umbrales de ablación

La densidad de energía a partir de la cual se produce la ablación de un material se conoce como *fluencia umbral* (F_{th}). Esta fluencia depende del material y del número de pulsos láser (N) aplicados sobre el mismo punto. Existen varios métodos que permiten calcular esta fluencia. En este trabajo hemos elegido el descrito en [5] y [6], aplicable al caso de perfiles transversales de intensidad láser gaussianos. En este caso, la fluencia láser máxima (F), sobre la superficie de la muestra y el diámetro (D) del área modificada están relacionados según la ecuación 1:

$$D^2 = 2\omega_0 \ln(F/F_{th}) \quad (1)$$

donde ω_0 es el radio $1/e^2$ de la distribución del haz. El valor de F en la superficie de la muestra es el máximo calculado del radio del haz gaussiano y está relacionado con la energía del pulso según la ecuación 2:

$$F = E/\pi\omega_0^2 \quad (2)$$

La determinación de las fluencias umbrales para CdS y ZnS con pulsos de nanosegundos se realizó a partir de la medida de los diámetros (D) del cráter producido por el pulso láser en la superficie del material. Para ello se realizaron 10 irradiaciones de ambos materiales con 1 y 10 pulsos láser a 5 energías comprendidas entre los 100 – 1000 μ J. En la Figura 1 se puede observar una imagen al microscopio de una irradiación láser sobre la superficie de una muestra de ZnS:

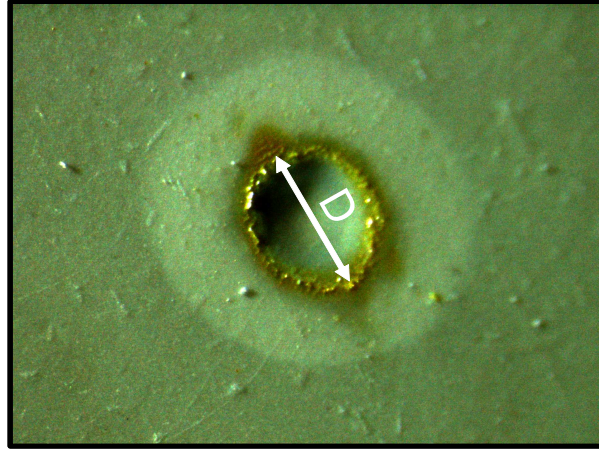


Figura 1 Imagen al microscopio del área modificada sobre la superficie de una muestra de ZnS por 10 pulsos láser de 532 nm de 10 ns de duración y una energía de 1.0 mJ, focalizados con una lente de 25 cm de focal.

La Figura 1 muestra dos zonas claramente diferenciadas, una primera zona correspondiente a un cráter donde se indica con una flecha el diámetro (D) elegido para el cálculo de los umbrales, y una segunda zona de color blanquecino que rodea al cráter y que corresponde a una zona modificada por la difusión del calor depositado sobre la superficie.

El valor D del área del cráter se determinó mediante la observación con microscopio óptico (Leica S8APO) de las muestras irradiadas. F_{th} se obtiene de la representación de D^2 frente a $\ln E$. Como ejemplo, la Figura 2 muestra la dependencia de D^2 con $\ln E$ en irradiación a 532 nm con 1 y 10 pulsos para dos muestras de CdS y ZnS.

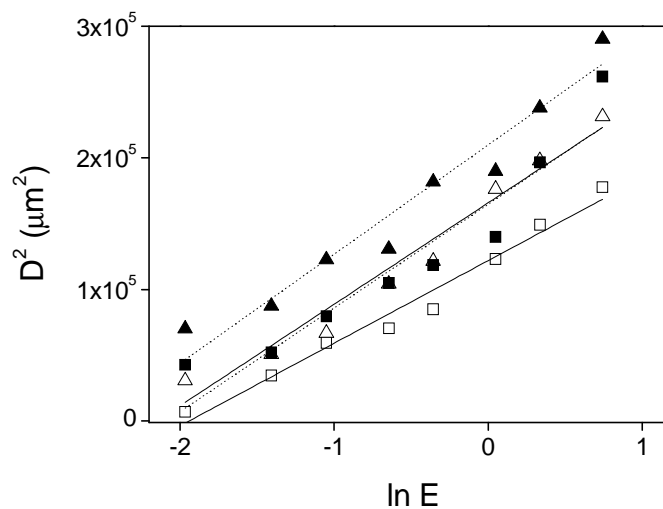


Figura 2 Representación de D^2 del área modificada sobre las muestras frente al logaritmo de la energía del pulso láser para 1 (vacío) y 10 (sólido) pulsos láser bajo irradiación a 532 nm de CdS y ZnS (triángulos y cuadrados, respectivamente).

A partir de la Ecuación 2 se calculó un radio ω_o de aproximadamente $150 \pm 10 \mu\text{m}$ para la ablación a 266 nm y un valor un 20% mayor para la ablación a 532 nm.

Al aumentar el número de pulsos láser sobre una superficie se puede producir un fenómeno de incubación que se explica por la acumulación del calor y el aumento de la absorción debido a la generación de defectos durante la irradiación repetida en el mismo punto del material. Este efecto de incubación se ha observado tanto con duraciones de pulso de nanosegundos como de femtosegundos [7, 8].

El factor de incubación S se calcula a partir de la relación entre la variación del umbral de la fluencia multi pulso, $F_{th,N}$, y el número de pulsos láser, N , a partir de la expresión [9]:

$$NF_{th,N} = F_{th,1} N^S \quad (3)$$

Los factores de incubación con valores por debajo de uno indican que la fluencia umbral disminuye al aumentar el número de pulsos. Los valores por encima de uno indican que la fluencia umbral aumenta al aumentar el número de pulsos y los valores iguales a uno indican que no hay cambios en la fluencia umbral con el número de pulsos. Las fluencias umbrales correspondientes a las dos longitudes de onda de irradiación para 1 y 10 pulsos se muestran en la Tabla 1 junto con los factores de incubación correspondientes:

Material	λ (nm)	α (cm^{-1}) ^(a)	ω_o (μm)	$F_{th, 1}$ pulso (J/cm^2)	$F_{th, 10}$ pulsos (J/cm^2)	Factor de incubación S
CdS	266	8.0×10^5	150	0.17	0.13	0.88
	532	2.0×10^4	200	0.25	0.17	0.83
ZnS	266	2.5×10^5	150	0.14	0.11	0.90
	532	2.0×10^2	200	0.26	0.19	0.84

Tabla 1 Parámetros relevantes de ablación de las muestras de CdS y ZnS con láser de pulsos largos en el visible (532 nm) y el ultravioleta (266 nm). (a) Los coeficientes de absorción proceden de la referencia [10].

Puede observarse que, tanto para CdS como para ZnS, existe un importantísimo cambio en la absorción óptica entre el visible y el ultravioleta, relacionado con que el primero supera el *bandgap* del semiconductor, mientras que el segundo es inferior. En cambio, se ha observado que este hecho no da lugar a grandes cambios en las fluencias umbrales de ablación, que poseen similar orden de magnitud. Por otra parte, los factores de incubación son próximos a 1, es decir, que la acumulación de pulsos no

produce grandes cambios en este parámetro. Puede observarse que los factores de incubación son algo menores bajo irradiación visible. En todos los casos los factores de incubación presentan valores por debajo de 1, lo que indica que la fluencia umbral disminuye al aumentar el número de pulsos, como se puede comprobar en la Tabla 1.

Para una completa caracterización de los umbrales de ablación se llevó a cabo su determinación con **pulsos ultracortos**. En un régimen de pulsos cortos, la fluencia umbral (F_{th}) también depende del material y del número de pulsos láser (N) aplicados sobre el mismo punto [8]. En la Figura 3 se muestra un cráter producido sobre la superficie de una pastilla de CdS con 50 pulsos láser de femtosegundos:

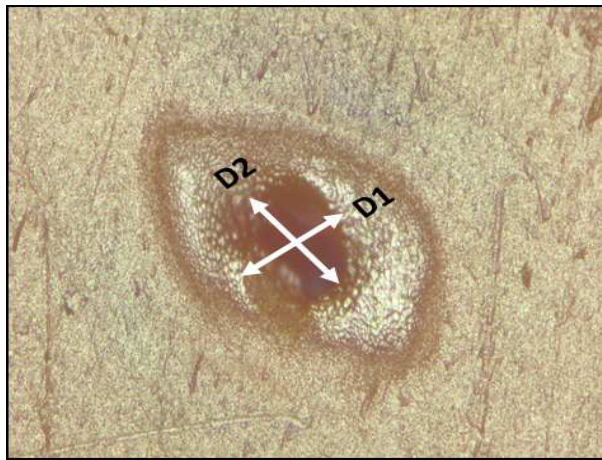


Figura 3 Imagen al microscopio del cráter producido en una pastilla de CdS por 50 pulsos de un haz láser de femtosegundos de duración con una energía de 550 μJ a 527 nm, focalizado con una lente de 15 cm.

Con el fin de determinar los umbrales de ablación de los materiales en ablación con pulsos ultracortos, se irradiaron muestras a 7 energías láser (entre 400 y 1000 μJ) con 1, 5, 10 y 50 disparos para cada energía y se aplicó el método de regresión descrito en la sección de pulsos de nanosegundos. El área sobre las muestras fue analizada con un microscopio (Zeiss Axioskope) con una cámara CCD y las imágenes fueron utilizadas para determinar los umbrales según el método de regresión descrito anteriormente. En este caso el cráter presentaba una geometría elíptica, por lo que para los cálculos se tuvo en cuenta el área de una elipse y se representó D^2 frente a $\ln E$ (ver Figura 2). Bajo irradiación en el visible el área del láser sobre muestras de CdS y ZnS resultó ser de $30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ y unas 4 veces menor para el caso de la irradiación en el UV. Los factores de incubación calculados resultaron ser iguales a la unidad; por lo tanto el valor de los umbrales se calculó a partir de la media de los

obtenidos para cada número de disparos. Se determinó un umbral de ablación de 0.3 J/cm^2 para CdS y de 0.15 J/cm^2 para ZnS; en este caso los valores de los umbrales no mostraron dependencia frente a la longitud de onda de ablación.

3.2.2 Caracterización de la pluma de ablación por espectroscopia óptica de emisión

3.2.2.1 Pulsos de nanosegundos

3.2.2.1.1 Identificación de especies y dinámica

En los experimentos de caracterización por emisión óptica se empleó el sistema experimental descrito en la sección 2.2 del capítulo 2 de esta tesis, donde además se describe la metodología empleada.

Para registrar de manera global las emisiones ópticas generadas por las especies presentes en la pluma producida con **pulsos de nanosegundos** se recogió la emisión total de la pluma (empleando el orden cero de difracción) resuelta espacialmente. En la Figura 4 se muestran como ejemplo tres imágenes de la pluma a retrasos diferentes desde el evento ablativo.

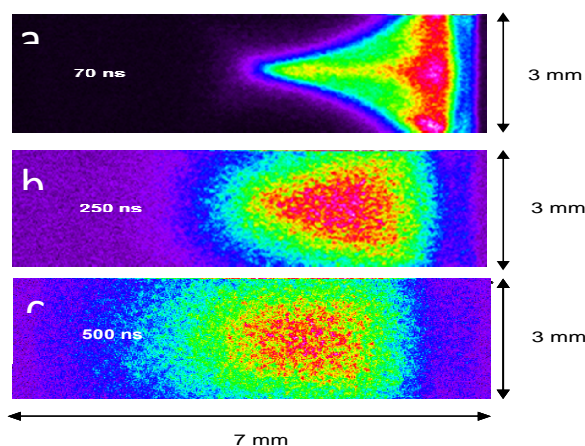


Figura 4 Imagen 2D de la pluma de CdS producida a 266 nm y una energía de 1.4 mJ . La gráfica (a) corresponde a un retraso de 70 ns entre la ablación y la detección, (b) 250 ns y (c) 500 ns .

El cálculo de la velocidad de la pluma se realizó a través de las imágenes de la misma midiendo el desplazamiento de la zona más brillante con respecto al tiempo (ver Figura 5).

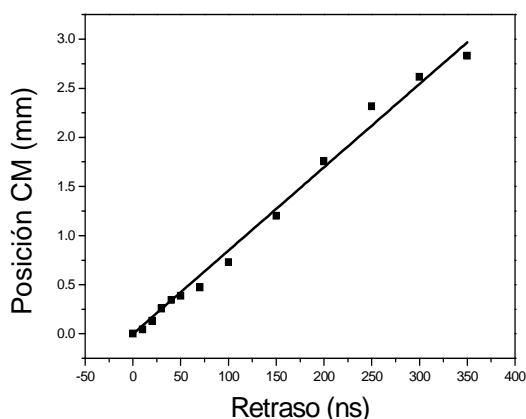


Figura 5 Posición de la zona más brillante de la emisión total de la pluma de CdS (producida a 266 nm) en función del retraso; la línea indica el ajuste lineal de los datos.

La velocidad global de expansión de la pluma calculada de este modo para ambos materiales fue de aproximadamente 9×10^3 m/s y no presentó una variación significativa con la longitud de onda de ablación. Este valor está en concordancia con otros valores calculados para especies atómicas generadas en plumas de ablación en el UV y en el IR de materiales semiconductores [11, 12, 13]. Las fluencias de ablación empleadas para ambas longitudes de onda fue de 1.0 J/cm^2 .

Los espectros de emisión óptica se recogen formando la imagen de la pluma sobre la entrada del monocromador (orden 1). En los espectros no se observaron emisiones moleculares ni de nanopartículas. Los datos fueron adquiridos con una anchura temporal de detección constante igual a 20 ns y aumentando el retraso de adquisición con respecto a la llegada del pulso de ablación con el fin de caracterizar la dinámica de expansión de la pluma y determinar los parámetros termodinámicos, especialmente en la evolución inicial del plasma (<300 ns).

En el rango espectral estudiado 280-550 nm, se detectaron las especies neutras Cd I e iónicas Cd II cuya asignación se puede ver en la Figura 6 y en la Tabla 2. En el caso de ZnS las especies neutras detectadas en el rango 240-500 nm fueron Zn I a 260.86 nm, 275.64 nm, 277.08 nm, 280.08 nm, 301.83 nm, 303.58 nm, 307.20 nm, 468.01 nm, 472.21 nm y 481.05 nm. En el mismo rango espectral se detectaron los iones Zn II a 250.19 nm, 255.79 nm, 491.16 y 492.40 nm (ver Tabla 2).

La Figura 6 muestra tres espectros obtenidos mediante irradiación de CdS a 266 nm correspondiente a retrasos de 0, 50 y 150 ns.

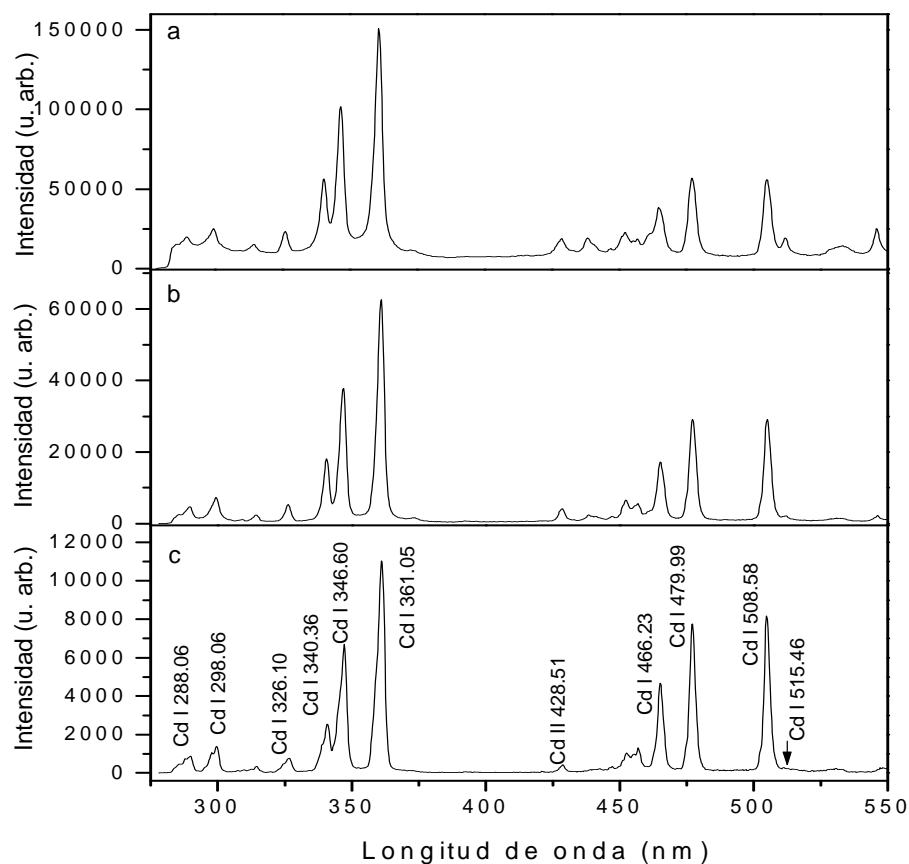


Figura 6 Espectro de emisión óptica de CdS a 266 nm a retrasos de (a) 30 ns, (b) 50 ns y (c) 150 ns en modo de formación de la imagen de la pluma para una distancia de 0.6 mm de la superficie de la muestra y una energía de ablación de 5 mJ. Los espectros fueron adquiridos con una red de difracción de 300 líneas/mm. Por brevedad, las asignaciones de los picos se muestran solamente en (c).

En la Tabla 2 se recogen las asignaciones de los espectros obtenidos bajo ablación UV de ambos materiales. Las emisiones de la pluma de ablación fueron analizadas con resolución temporal y espacial en las mismas condiciones de fabricación de los depósitos. En los espectros registrados a un retraso de 0 ns se observaba el dominio de un fondo atribuido al Bremsstrahlung inverso.

En la Figura 7 se muestra un mapa completo de estas emisiones en función del retraso.

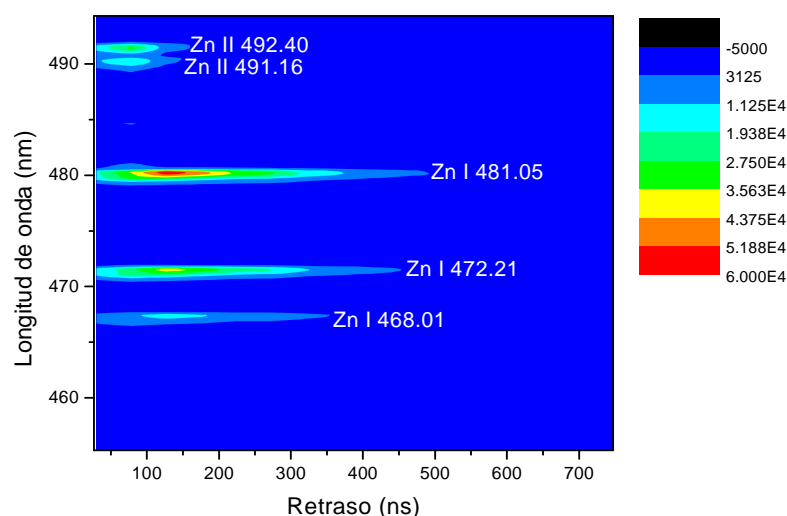


Figura 7 Mapa temporal de emisiones espectralmente resueltas de la pluma de ablación de ZnS producida a 266 nm para una distancia de 1.0 mm a la superficie de la muestra. La anchura temporal de la puerta de detección es 20 ns. El Zn I neutro y monocargado Zn II aparecen asignados sobre la figura.

Bajo ablación en el visible (532 nm), en el rango espectral de 280 a 380 nm se detectaron las mismas especies neutras e iónicas que se detectaron en los espectros correspondientes a ablación UV para CdS en ese mismo rango. La asignación de estas emisiones se muestra en la Figura 8, donde se muestran tres espectros obtenidos mediante irradiación de CdS a 532 nm correspondiente a retrasos de 0, 200 y 300 ns. Para ZnS las especies detectadas en ablación visible también fueron las mismas que las detectadas bajo ablación UV (ver Tabla 2).

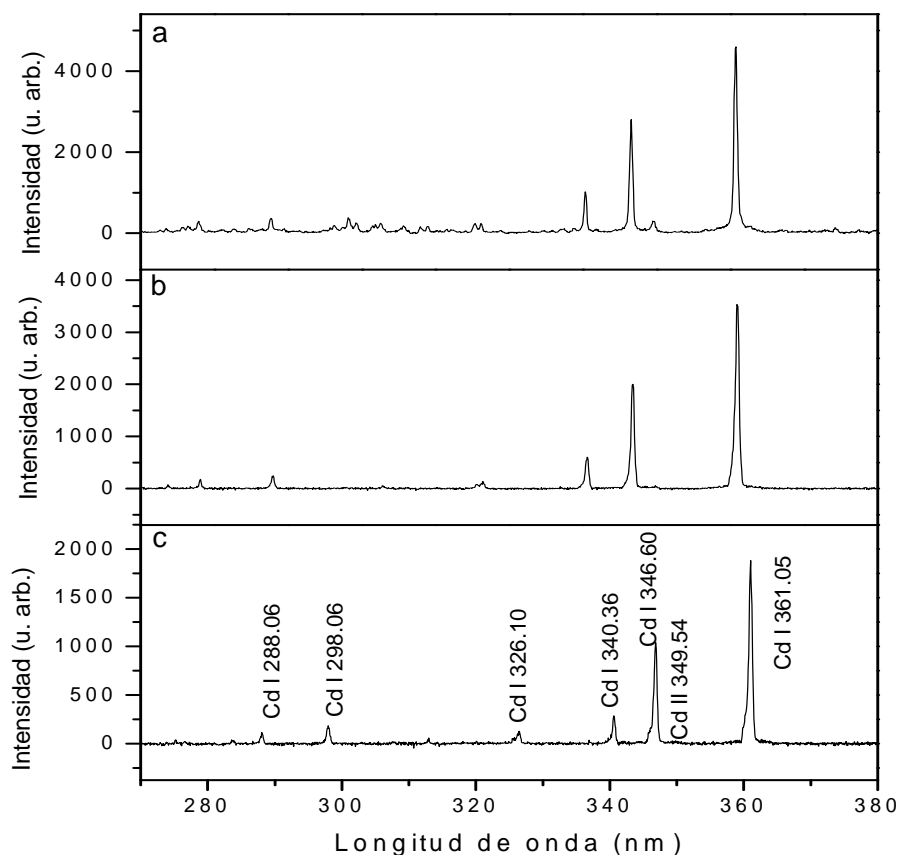


Figura 8 Espectro de emisión óptica de CdS a 532 nm a retrasos de (a) 30 ns, (b) 200 ns y (c) 300 ns para una distancia de 0.6 mm de la superficie de la muestra y una energía de ablación de 1.4 mJ. Los espectros fueron adquiridos con una red de difracción de 1200 líneas/mm. Por brevedad, las asignaciones de los picos se muestran solamente en (c).

La Figura 9 muestra un mapa completo de la intensidad de estas emisiones en función del retraso.

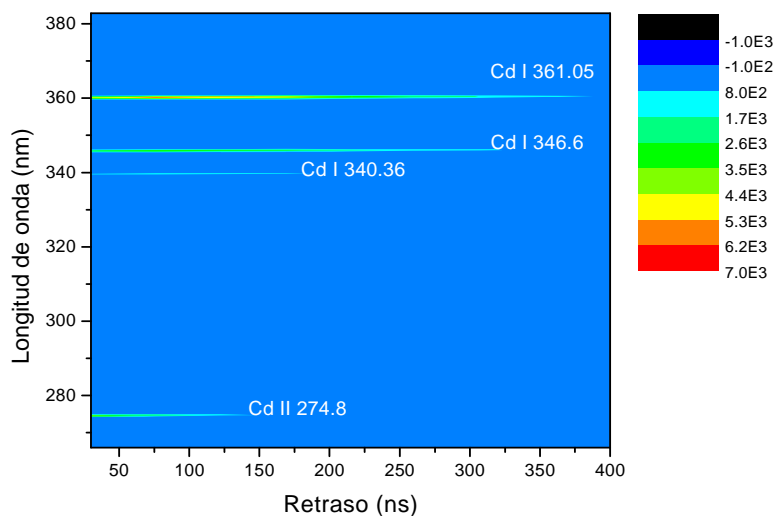


Figura 9 Mapa temporal de las emisiones espectralmente resueltas de la pluma de ablación de CdS producida a 532 nm para una distancia de 0.6 mm a la superficie de la muestra.

En la siguiente tabla se resumen las asignaciones de las especies detectadas en los espectros de emisión de CdS y ZnS para la ablación a ambas longitudes de onda.

Material	Especies neutras		Especies iónicas	
	λ (nm)	Transición	λ (nm)	Transición
CdS	288.06	$6d^3D_2 - 5p^3P_1$	274.80 349.54 428.51	$6s^2S_{1/2} - 5p^2P_{1/2}$ $5f^2F_{3/2} - 5d^2D_{2/2}$ $8s^2S_{1/2} - 6p^2P_{1/2}$
	298.06	$6d^3D_3 - 5p^3P_2$		
	326.10	$5p^3P^o_1 - 5s^2^1S_0$		
	340.36	$5d^3D_1 - 5p^3P_0$		
	346.60	$5d^3D_2 - 5p^3P_1$		
	361.05	$5d^3D_3 - 5p^3P_2$		
	466.23	$6d^1D_2 - 5p^1P_1$		
	479.99	$6s^3S_1 - 5p^3P_1$		
	508.58	$6s^3S_1 - 5p^3P_2$		
	515.46	$7s^1S_0 - 5p^1P_1$		
ZnS	260.86	$6d^3D_2 - 4p^3P_2$	250.19 255.79 491.16 492.40	$5s^2S_{1/2} - 4p^2P_{1/2}$ $5s^2S_{1/2} - 4p^2P_{3/2}$ $4d^2D_{3/2} - 4f^2F_{5/2}$ $4d^2D_{5/2} - 4f^2F_{5/2}$
	275.64	$5d^3D_1 - 4p^3P_0$		
	277.08	$5d^3D_2 - 4p^3P_1$		
	280.08	$5d^3D_3 - 4p^3P_2$		
	301.83	$6s^3S_1 - 4p^3P_0$		
	303.58	$6s^3S_1 - 4p^3P_1$		
	307.20	$6s^3S_1 - 4p^3P_2$		
	468.01	$5s^3S_1 - 4p^3P_0$		
	472.21	$5s^3S_1 - 4p^3P_1$		
	481.05	$5s^3S_1 - 4p^3P_2$		

Tabla 2: Asignación de las transiciones especies neutras e iónicas detectadas en los espectros de emisión óptica de CdS y ZnS bajo ablación visible y UV [14, 15, 16].

Puede observarse a partir de las Figuras 7 y 9 que la señal proveniente de las especies iónicas decae rápidamente en las primeras decenas de nanosegundos, mientras que la emisión de las especies neutras persiste varios centenares de nanosegundos.

Esta tendencia se observa tanto en la ablación ultravioleta como en la visible, y para ambos materiales. Este comportamiento puede verse con más claridad en la Figura 10, en la que se ha representado la relación entre la intensidad de una línea correspondiente a la emisión de la especie ionizada y la de una especie neutra, en función del tiempo de retraso. Para ello se seleccionaron líneas con buena relación señal/ruido y que no solapan con otras líneas cercanas. En el caso de CdS, las líneas seleccionadas han sido el ion Cd II a 274.80 nm y la especie neutra Cd I a 298.06 nm, mientras que para ZnS las líneas seleccionadas fueron el ion Zn II a 255.79 nm y la especie neutra Zn I a 280.08 nm.

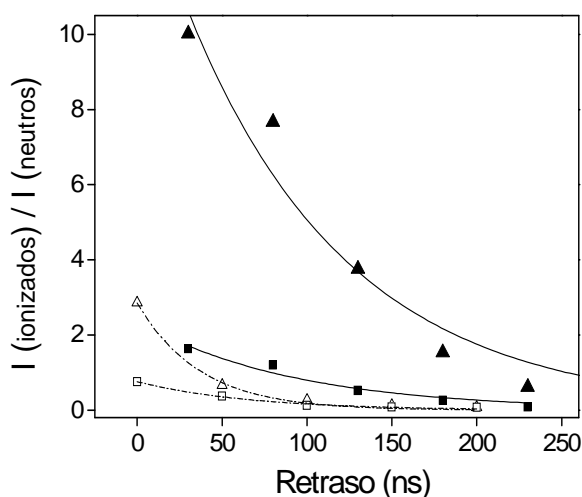


Figura 10 Intensidad relativa de las líneas de Cd (triángulos) y Zn (cuadrados) neutros e iónicos en función del retraso (ver texto). La intensidad se midió a 0.6 mm de distancia desde la muestra. Los símbolos llenos y vacíos hacen referencia a la irradiación a 266 y 532 nm respectivamente. Las líneas son guías visuales.

Es claro que en todos los casos se observa un decaimiento monótono de la señal debida a iones frente a la señal de neutros. Puede observarse también en la figura que en ambos materiales existe un grado de ionización muy superior para la ablación a 266 nm que a 532 nm.

3.2.2.1.2 Parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos de la pluma de ablación láser, la temperatura electrónica (T_e) y la densidad (N_e), se calcularon en diferentes condiciones de ablación asumiendo Equilibrio Local Termodinámico (LTE por sus siglas en inglés). Para que el plasma se encuentre en LTE, los estados atómicos e iónicos deben poblarse y despoblarse predominantemente por colisiones y no radiativamente, por lo que la densidad electrónica (N_e) debe ser lo suficientemente alta de modo que asegure un alto porcentaje de colisiones.

Por tanto, T_e podría determinarse utilizando el método de Boltzmann [17] que relaciona la intensidad espectral I_{mn} entre dos niveles atómicos de energía m (nivel superior) y n (nivel inferior) con T_e a través de la siguiente ecuación [18].

$$\ln \frac{I_{mn} \lambda_{mn}}{A_{mn} g_m} = \ln \frac{N}{2} - \frac{E_m}{kT_e} \quad (4)$$

donde λ_{mn} y A_{mn} son la longitud de onda de transición y la probabilidad respectivamente. E_m y g_m son la energía y el peso estadístico respectivamente del nivel superior. N es la densidad de población total. De la pendiente del ajuste de la representación de $\ln[(I_{mn}\lambda_{mn})/(A_{mn}g_m)]$ frente a E_m se obtiene el valor de T_e para un retraso determinado. El análisis se llevó a cabo utilizando las transiciones atómicas de 340.36, 346.62, 361.05, 466.23, 479.99 y 508.58 nm para Cd y 330.26, 334.50, 468.02, 472.21 y 481.05 nm para Zn (NIST). La Figura 11 muestra el diagrama de Boltzmann correspondiente a la ablación de CdS a 266 nm y un retraso de 30 ns con respecto al pulso láser, del cual se obtiene un valor de T_e de 7250 K.

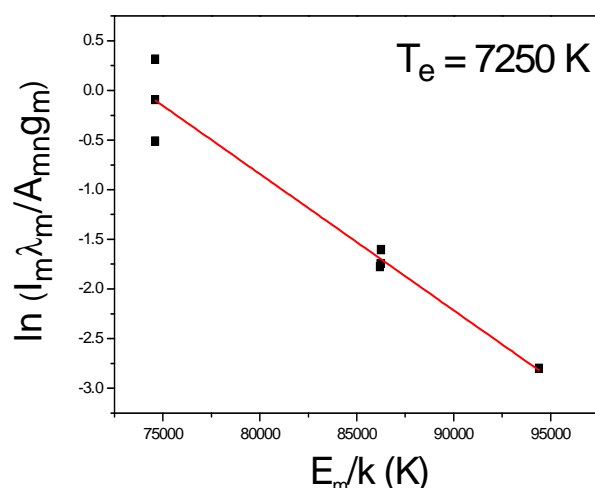


Figura 11 Diagrama experimental de Boltzmann para las emisiones de Cd en la pluma de CdS producida a 266 nm observadas a un retraso de 30 ns desde la llegada del pulso láser. La distancia explorada de la pluma es la correspondiente a 1.0 mm desde la superficie de la muestra. La línea representa el ajuste lineal a partir de cuya pendiente se obtiene la temperatura electrónica para un determinado retraso.

La dependencia de la temperatura con el retraso para CdS en irradiación a 266 nm se muestra en la Figura 12, donde se observa como el plasma se enfría con el tiempo (de 7250 K a 30 ns hasta 5650 K a 350 ns).

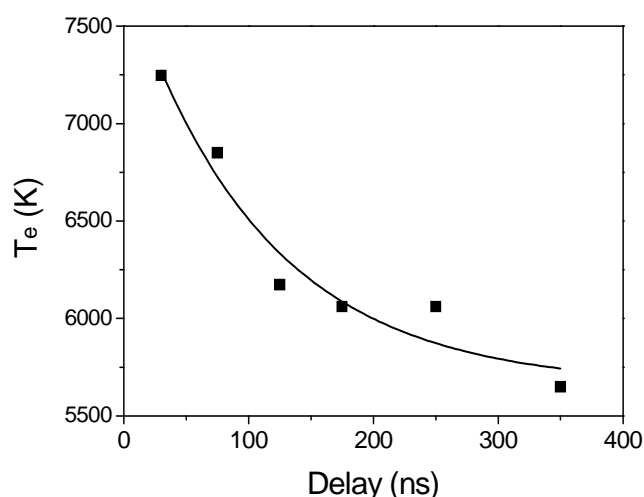


Figura 12 Dependencia temporal de la temperatura electrónica del plasma de ablación de CdS a 266 nm. La línea sirve como guía visual.

Para ZnS las temperaturas obtenidas son algo más altas, a 266 nm la temperatura estimada es de 8100 K a un retraso de 30 ns. Estos valores están en concordancia

con los obtenidos a retrasos cortos para longitudes de onda mayores tanto para ZnS como para CdS [19]. Para la ablación en el visible de CdS y ZnS se estimaron temperaturas electrónicas en la misma región, entre los 6000 y los 11000 K.

Las densidades electrónicas pueden inferirse de la anchura de las líneas de emisión (suponiendo de nuevo que existe LTE, como se asume en nuestras condiciones). En nuestro caso, la contribución de los fenómenos de ensanchamiento Doppler (producido por los electrones libres cercanos a la partícula emisora) y de Van der Waals (debido a la interacción dipolar de un átomo excitado con el dipolo inducido de un átomo en su estado fundamental) se pueden despreciar, de modo que el único factor que contribuye de forma relevante es el ensanchamiento Stark ($\Delta\lambda_s$). El ensanchamiento Stark de las líneas iónicas se debe principalmente a la influencia de los electrones libres que rodean a la partícula emisora, y el de las líneas de átomos neutros, a colisiones electrón-átomo [20]. Las densidades electrónicas fueron calculadas midiendo el ensanchamiento Stark de una línea espectral y aplicando la fórmula $N_e = \Delta\lambda_s \times 10^{16} / 2w$, siendo $\Delta\lambda_s$ el ensanchamiento Stark de las líneas y w el parámetro electrónico de impacto [21]. Para los cálculos se han utilizado las líneas espectrales de Cd I y Zn I a 298.06 y 280.08 nm respectivamente y sus correspondiente valores de w [22, 23]. La Figura 13 muestra los valores de N_e obtenidos para la ablación UV de CdS en función del retraso. Los mayores valores están en el rango de $4 - 10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para CdS y de $1 - 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ para ZnS.

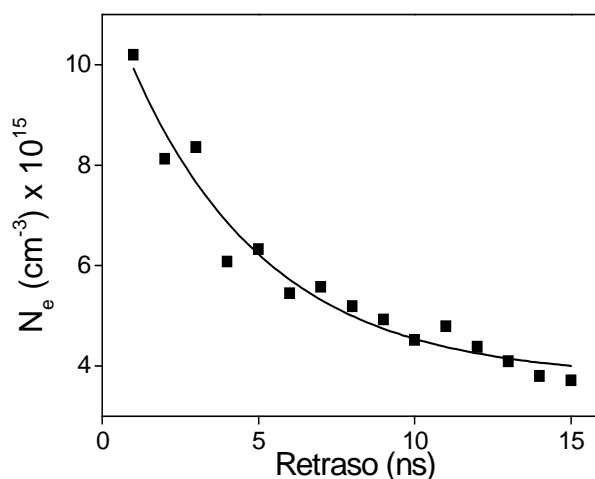


Figura 13 Densidad electrónica del plasma de CdS calculada a partir del ensanchamiento Stark de las líneas atómicas en función del retraso bajo ablación a 266 nm, medida a 0.6 mm de distancia de la superficie de la muestra. La línea sólo es una guía visual.

En el UV la densidad electrónica calculada para CdS fue aproximadamente dos veces superior a la calculada en el visible, es decir, la densidad electrónica se encuentra en el rango de $8 - 20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. En el caso de ZnS los valores de densidad electrónica hallados son aproximadamente iguales a los obtenidos en el UV, $1 - 2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

Determinadas a través de este procedimiento la temperatura y la densidad, se puede comprobar la suposición inicial de que bajo nuestras condiciones nos encontramos en equilibrio local termodinámico. El límite inferior de N_e para asegurar la validez de LTE viene dado por el criterio de McWhirter (condición necesaria pero no suficiente) [24]:

$$N_e \geq 1.4 \times 10^{14} T_e^{1/2} (\Delta E_{mn})^3 \text{ cm}^{-3} \quad (5)$$

Los valores de N_e obtenidos en todos los casos para ZnS y CdS cumplen esta condición necesaria de LTE. En nuestro caso donde las densidades son del orden de 10^{15} cm^{-3} y cumplen la condición necesaria para que exista LTE, se puede afirmar que nos encontramos en un régimen en el que el proceso dominante en la pluma son las colisiones electrónicas [25]. La determinación de la densidad electrónica de un plasma a través del ensanchamiento Stark de las líneas espectrales es un proceso bien establecido en el rango de densidades $10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [25].

3.2.2.2 Pulsos de femtosegundos

3.2.2.2.1 Identificación de especies y dinámica

Se llevó a cabo también un análisis de caracterización de las especies presentes en la pluma utilizando **pulsos ultracortos**. En la sección 2.3 del capítulo 2 de sistemas experimentales se describe el sistema experimental empleado en estos experimentos así como la metodología. Como se describió en la sección experimental de esta memoria, la rendija de entrada del monocromador en estos experimentos está orientada a lo largo del eje de expansión de la pluma, lo que proporciona una resolución espacial completa de las emisiones de las especies presentes en la pluma. En la Figura 14 se muestran tres imágenes de la pluma:

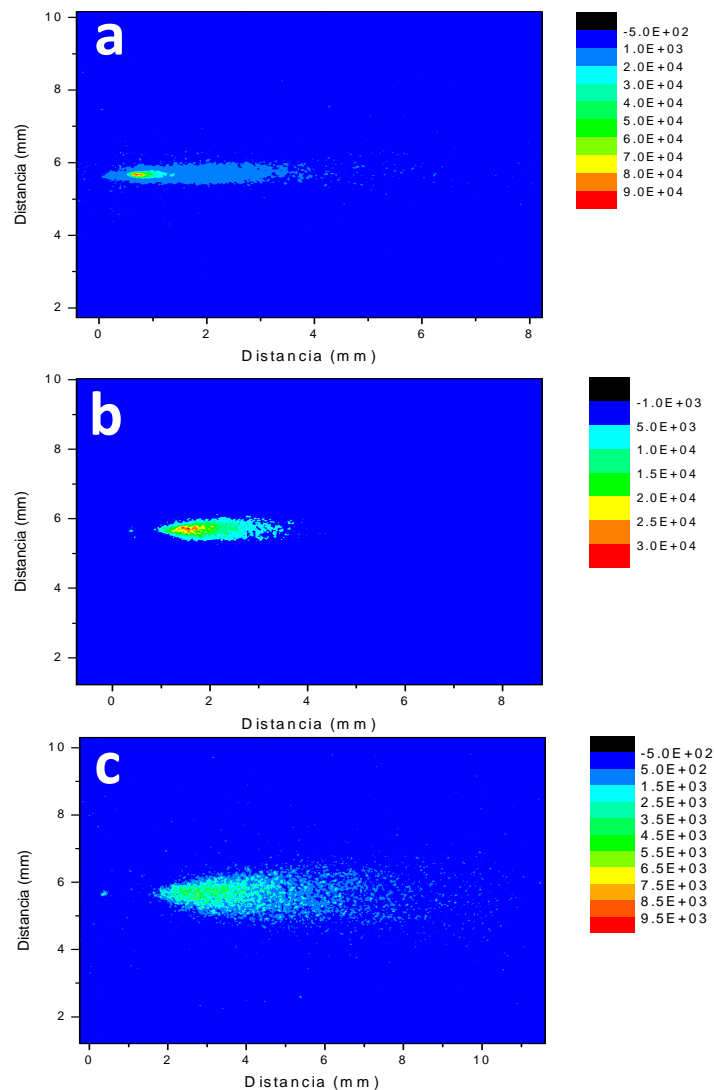


Figura 14 Imagen 2D de la pluma de CdS a 527 nm y una energía de 1.0 mJ. La gráfica (a) corresponde a un retraso de 400 ns entre la ablación y la detección, (b) 600 ns y (c) 900 ns.

Las imágenes de la Figura 14 fueron obtenidas orden cero de difracción, esto es, sin separación espectral, resueltas espacialmente y a diferentes retrasos entre la ablación y la detección.

Los espectros se adquirieron a diferentes retrasos con respecto al pulso láser, diferentes energías y diferentes anchuras temporales de la puerta de detección para optimizar la captura de las emisiones al ir aumentando el retraso. Al igual que en el régimen de pulsos más largos, se detectaron emisiones de especies neutras (Cd I y Zn I) e iónicas (Cd II y Zn II), y no se detectó ninguna emisión de banda ancha atribuible a la existencia de nanopartículas en la pluma. En la Figura 15 se muestran dos espectros de CdS bajo irradiación UV y visible obtenidos con pulsos ultracortos.

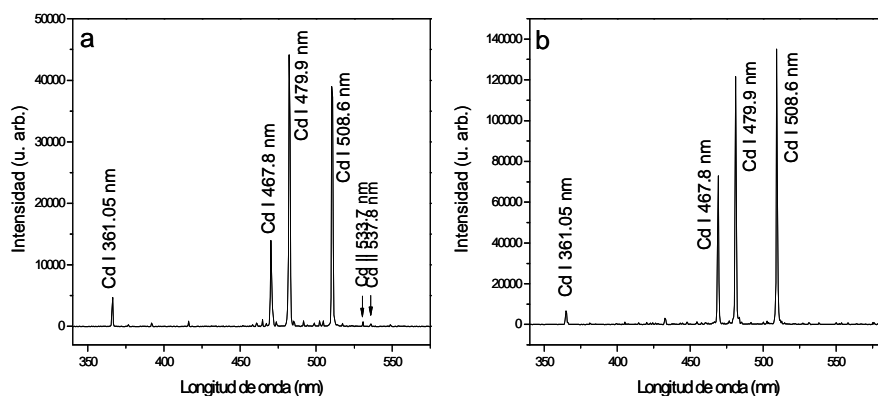


Figura 15 Espectros de emisión óptica de CdS bajo ablación (a) UV a 280 μJ y (b) visible a 950 μJ , con pulsos de femtosegundos tomados a un retraso de 440 ns con respecto a la llegada del pulso láser a la muestra.

En la Figura 16 se muestran dos espectros de ZnS bajo ablación a 263 y 527 nm. Las especies neutras e iónicas detectadas en ambos casos se muestran a continuación:

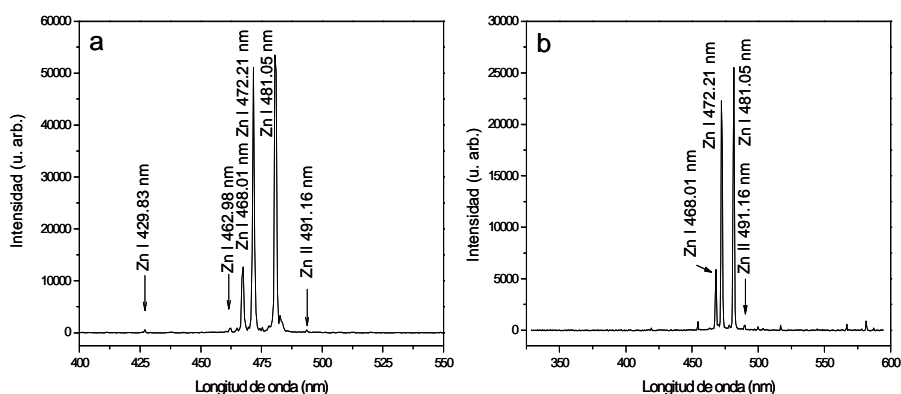


Figura 16 Espectros de emisión óptica de ZnS bajo ablación (a) UV a 260 μJ y (b) visible a 950 μJ , con pulsos de femtosegundos tomados a un retraso de 800 ns con respecto a la llegada del pulso láser a la muestra.

A continuación en la Figura 17 se muestra un mapa de ZnS bajo ablación a 527 nm donde solamente se observan las especies que emiten con mayor intensidad, Zn I, a 481.05, 472.21 y 468.01 nm.

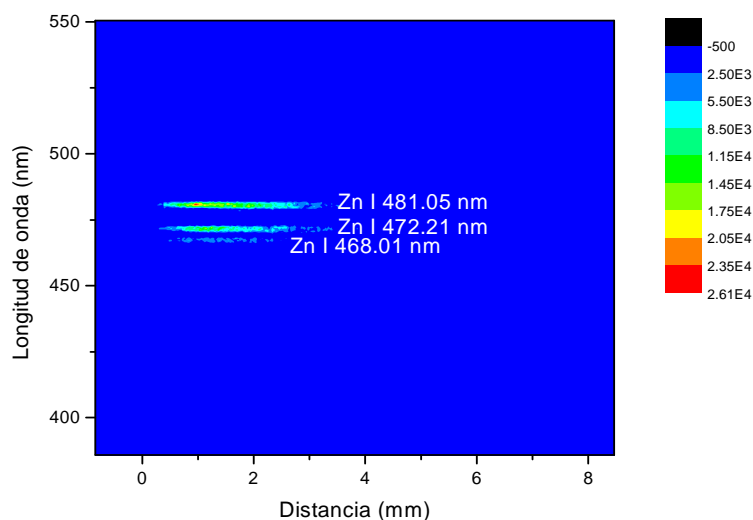


Figura 17 Espectro de emisión óptica de ZnS a 527 nm en escala logarítmica a 950 μJ de energía, una anchura temporal de la gate de 20 ns y 850 ns de retraso.

La Figura 18 presenta un mapa análogo al de la Figura 17 para CdS:

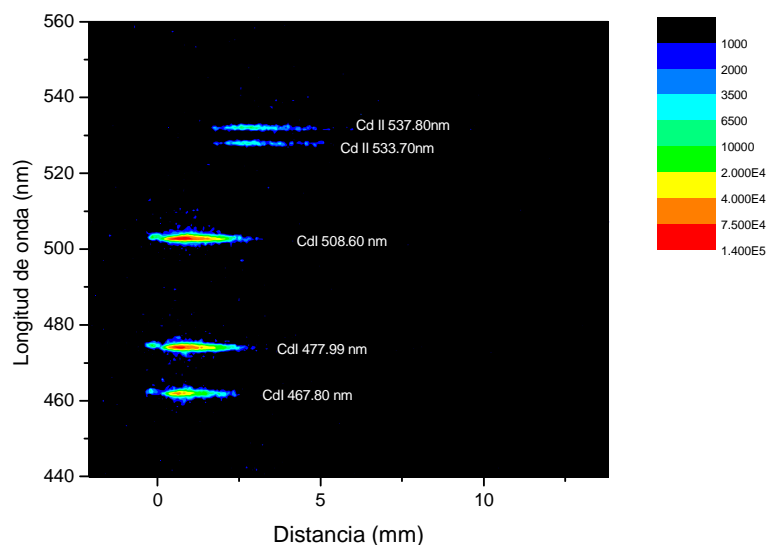


Figura 18 Espectro de emisión óptica de CdS a 527 nm en escala logarítmica a 440 μJ de energía, una anchura temporal de la gate de 20 ns y 120 ns de retraso.

Tanto para la pluma globalmente como para las emisiones espectralmente resueltas, se calculó la velocidad del centro de masas (media ponderada de las intensidades

$r_{CM} = \frac{\sum_i I_i r_i}{\sum_i I_i}$), donde I es la intensidad de la emisión y r , la distancia a la superficie de la muestra) y del frente (parte delantera de la emisión) a partir de las medidas a diferentes retrasos.

El análisis de las velocidades se aplicó solamente a las emisiones más intensas correspondientes a las especies **Cd I** a 361, 468, 480 y 508 nm y **Cd II** a 534 y 538 nm (los iones fueron tratados como una sola emisión). En el caso de ZnS las emisiones utilizadas para el cálculo fueron **Zn I** a 481 nm, 472 y 468 nm y **Zn II** a 491 nm. La dependencia de la posición del centro de masas y del frente fue representada en función del retraso; los valores de la velocidad se extrajeron a partir de la pendiente del ajuste lineal. Un ejemplo del cálculo de la velocidad del centro de masas puede verse en la Figura 19.

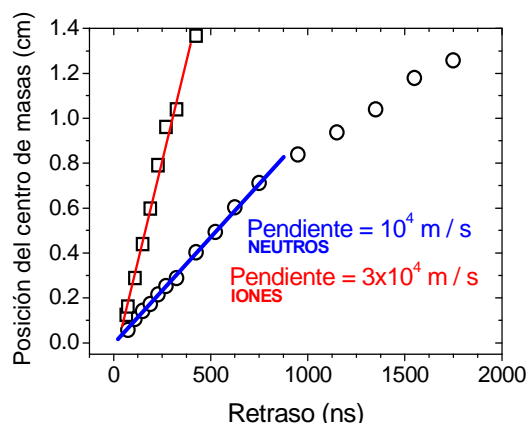


Figura 19 Representación del centro de masas de la emisión Cd I (508.6 nm) bajo ablación visible frente al retraso entre la ablación y la detección a una energía de 440 μ J. De la pendiente del ajuste lineal se puede calcular la velocidad del centro de masas.

La velocidad de los iones calculada en todos los casos es aproximadamente tres veces superior a la de las especies neutras, $v_{\text{neutros}} \approx 10^4$ m/s y $v_{\text{iones}} \approx 2 \times 10^4$ m/s. Estas velocidades resultaron ser prácticamente independientes del material y de la longitud de onda. La velocidad de las especies neutras es aproximadamente igual que la calculada para la pluma con pulsos de nanosegundos, donde se obtuvo un valor de 9×10^3 m/s independientemente de la longitud de onda de ablación y del material.

A partir de la integración de los picos de los espectros en el mismo rango espectral se calculó la relación entre iones y neutros, para CdS es de 2×10^{-2} y 10^{-4} en el UV y el

visible respectivamente. Para ZnS se calcularon valores de 6×10^{-3} y 2.5×10^{-4} en el UV y el visible respectivamente.

3.2.2.2.2 Parámetros termodinámicos

La temperatura electrónica del plasma generado con pulsos de femtosegundos y la densidad electrónica se calcularon siguiendo el método descrito para ns. La dependencia de la temperatura con el retraso en el caso de pulsos ultracortos no presentó una caída tan pronunciada en el rango de retrasos explorado (0 - 800 ns) como en el caso de la ablación con pulsos de nanosegundos. Para la ablación de CdS en el UV se obtuvo un valor medio de la temperatura electrónica de 5200 K y para la ablación visible, significativamente menor, de unos 2900 K.

Según se describió en el apartado de pulsos de nanosegundos, se estimaron los valores de densidad electrónica para ambos materiales a ambas longitudes de onda; para ZnS resultaron ser mayores que para CdS. La densidad electrónica calculada para ZnS a 263 y 527 nm está en el rango de $2 - 10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. En el caso de la ablación UV y visible de CdS se obtuvieron unos valores de densidad electrónica entre $5 \times 10^{14} - 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. En todos los casos se verifica la condición necesaria (pero no suficiente) de McWhirter [24] para considerar que existe equilibrio termodinámico local.

3.2.3 Caracterización de la pluma de ablación por espectrometría de masas

La técnica de espectroscopia de masas permite analizar las especies catiónicas producidas en la ablación directa de CdS y ZnS así como las especies neutras, que son posteriormente ionizadas mediante un láser de postionización. Las longitudes de onda empleadas en la caracterización de las plumas de estos semiconductores van desde los 266 nm en la región UV hasta los 800 nm en la región infrarroja. Se llevaron a cabo análisis de la composición de las plumas de ablación a diferentes longitudes de onda y con diferentes duraciones de pulsos, de la distribución de las especies en función de la longitud de onda y la fluencia y del comportamiento espacio-temporal de las mismas.

En el caso de las especies catiónicas el estudio se centró en análisis de la composición y la distribución en función de la longitud de onda, la fluencia y la duración del pulso. Se identificaron las especies presentes en la pluma y se analizó su abundancia y producción total y relativa a ambas longitudes de onda.

En el caso de especies neutras, realizado únicamente para plasmas producidos por pulsos láser de nanosegundos, se llevaron a cabo estudios sobre su composición análogos a los de las especies catiónicas y estudios sobre su comportamiento espacio-temporal, en el que se analizó la variación de la composición y la distribución de las especies en la pluma en función del retraso entre el láser de ablación y el de postionización a distintas distancias entre la superficie de la muestra y el láser de postionización.

3.2.3.1 Ablación directa

3.2.3.1.1 Pulsos de nanosegundos

3.2.3.1.1.1 Identificación de especies y grado de agregación

Los experimentos que aquí se presentan se realizaron con los sistemas experimentales descritos en la sección 2.1 del capítulo 2 de esta tesis, donde además se describe la metodología seguida en la sección 2.1.1 del mismo capítulo. Para los estudios de las especies iónicas bajo ablación directa se utilizó para la detección un tubo de vuelo tipo reflectrón (sección 2.1.3.2 del capítulo 2), mientras que para el

estudio de las especies neutras con postionización se empleó un tubo de vuelo lineal (sección 2.1.3.1 del capítulo 2).

Las especies presentes en la pluma de ablación pueden ser identificadas a partir de los espectros temporales debido a que el tiempo de llegada al detector desde que se produce la ablación es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa de las especies, tal como se describió en la sección 2.1.3 del capítulo 2. Por tanto, a partir de la calibración del equipo y los tiempos de llegada de cada especie es posible identificarlas en los espectros. En ocasiones existe ambigüedad respecto a especies que presenten la misma masa, que puede ser resuelta en muchos casos a través de la observación de la distribución de isótopos, que para muestras naturales está tabulada, permite determinar inequívocamente de qué especie se trata. La Figura 20 muestra un espectro temporal típico.

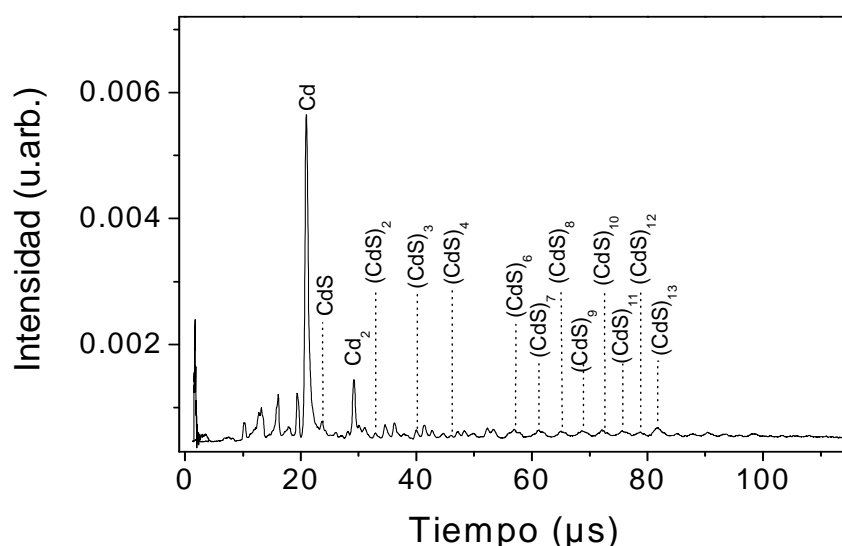


Figura 20 Espectro de masas de una pluma de ablación de CdS obtenido con detección por reflectrón bajo ablación visible, donde se muestran algunas de las especies iónicas presentes en ella. Las estructuras, por simplificación, han sido etiquetadas solo con las especies estequiométricas.

En nuestras condiciones la distribución de energías cinéticas y/o la distribución en la posición inicial, impidieron resolver isotópicamente las masas de los agregados. Esto se refleja en el espectro como un ensanchamiento de los picos, por lo que se trata de estructuras isotópicas no resueltas.

Se realizaron experimentos de espectrometría de masas de plumas de ablación de CdS y ZnS generadas por irradiación con pulsos láser de nanosegundos en la región

visible (532 nm) y ultravioleta (266 nm). Las fluencias de ablación utilizadas en estos experimentos están en torno a 0.02 J/cm^2 en el UV y 0.5 J/cm^2 en el visible. En la Figura 21 se muestran dos espectros de masas de CdS obtenidos bajo ablación a 532 nm y 266 nm para su comparación.

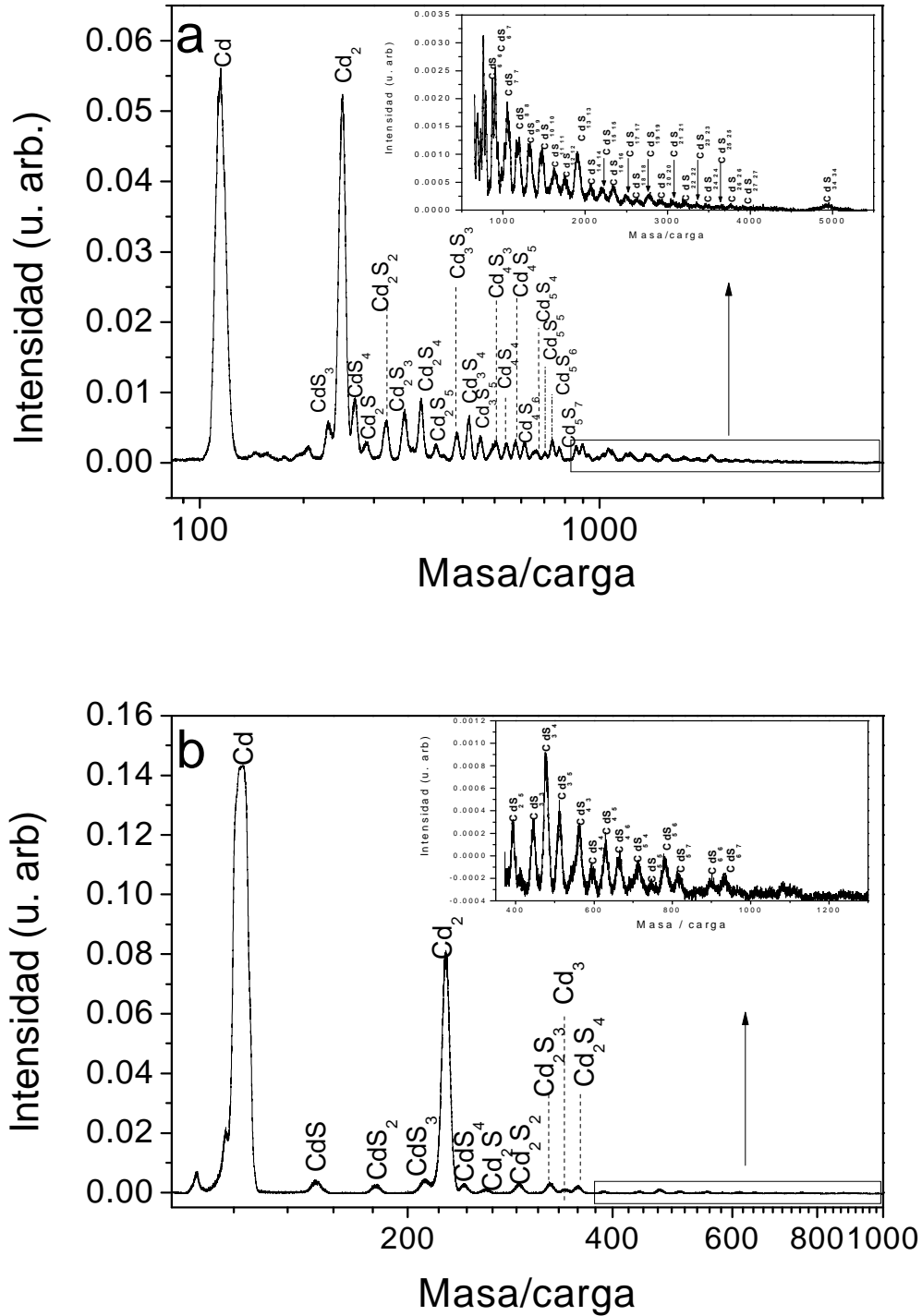


Figura 21 Espectros de masas de CdS con (a) ablación visible 532 nm y (b) en el ultravioleta 266 nm.

En los espectros de masas de CdS obtenidos bajo ablación visible se detectaron agregados estequiométricos (Cd_nS_n^+) y agregados no estequiométricos con un déficit o exceso de átomos de S (las familias $\text{Cd}_n\text{S}_{n-1}$, $\text{Cd}_n\text{S}_{n+1}$ y $\text{Cd}_n\text{S}_{n+2}$). La especie de mayor masa detectada corresponde a $\text{Cd}_{34}\text{S}_{34}^+$ con una masa de aproximadamente 5000 u.m.a. Los espectros de masas obtenidos en la ablación ultravioleta muestran claramente que la eficiencia de generación de agregados es menor que en el visible. La especie de mayor masa encontrada en estos espectros fue Cd_6S_7 cuya masa corresponde a 672 u.m.a.

A partir de la integración parcial de los espectros de masas se halló la relación entre los agregados presentes en la pluma y las especies Cd y Cd_2 , que fueron las consideradas como especies "ligeras". En el visible esta relación es aproximadamente igual a 1, mientras que en el ultravioleta se obtiene un valor 10 veces inferior, 0.1, lo que pone de manifiesto que para este semiconductor la ablación visible es mucho más eficiente para la generación de agregados en la pluma (ver Tabla 3 más adelante).

En los espectros aparecen ciertos agregados estequiométricos Cd_nS_n ($n = 13, 16, 19$ y 34) que muestran intensidades inusualmente altas para su posición. Estos valores de n están relacionados con "números mágicos" o estructuras especialmente estables [26]. Los números mágicos no sólo aparecen en el CdS, sino que se ha podido identificar la existencia de números mágicos para ZnS [27], algunos óxidos de metales de transición, como por ejemplo FeO [28], y para otros compuestos de Cd tales como CdTe [29].

Para la asignación de los espectros de ZnS se debe tener en cuenta que la masa de un átomo de Zn es igual a la masa de dos átomos de S. Debido a la falta de resolución isotópica, la asignación inequívoca de los espectros obtenidos requiere cálculos computacionales con asignaciones basadas en la estabilidad de los diferentes isótopos [30]. La Figura 22 muestra dos espectros de masas de ZnS obtenidos bajo irradiación visible a 532 nm y ultravioleta a 308 nm¹.

¹ Aunque para este material no fue posible realizar los experimentos de espectrometría de masas a 266 nm, como hubiera sido deseable, sino a 308 nm, consideramos que las condiciones son comparables, por encontrarse ambas longitudes de onda relativamente próximas y en todo caso, por encima del bandgap óptico del semiconductor (3.6 eV, esto es, alrededor de 350 nm).

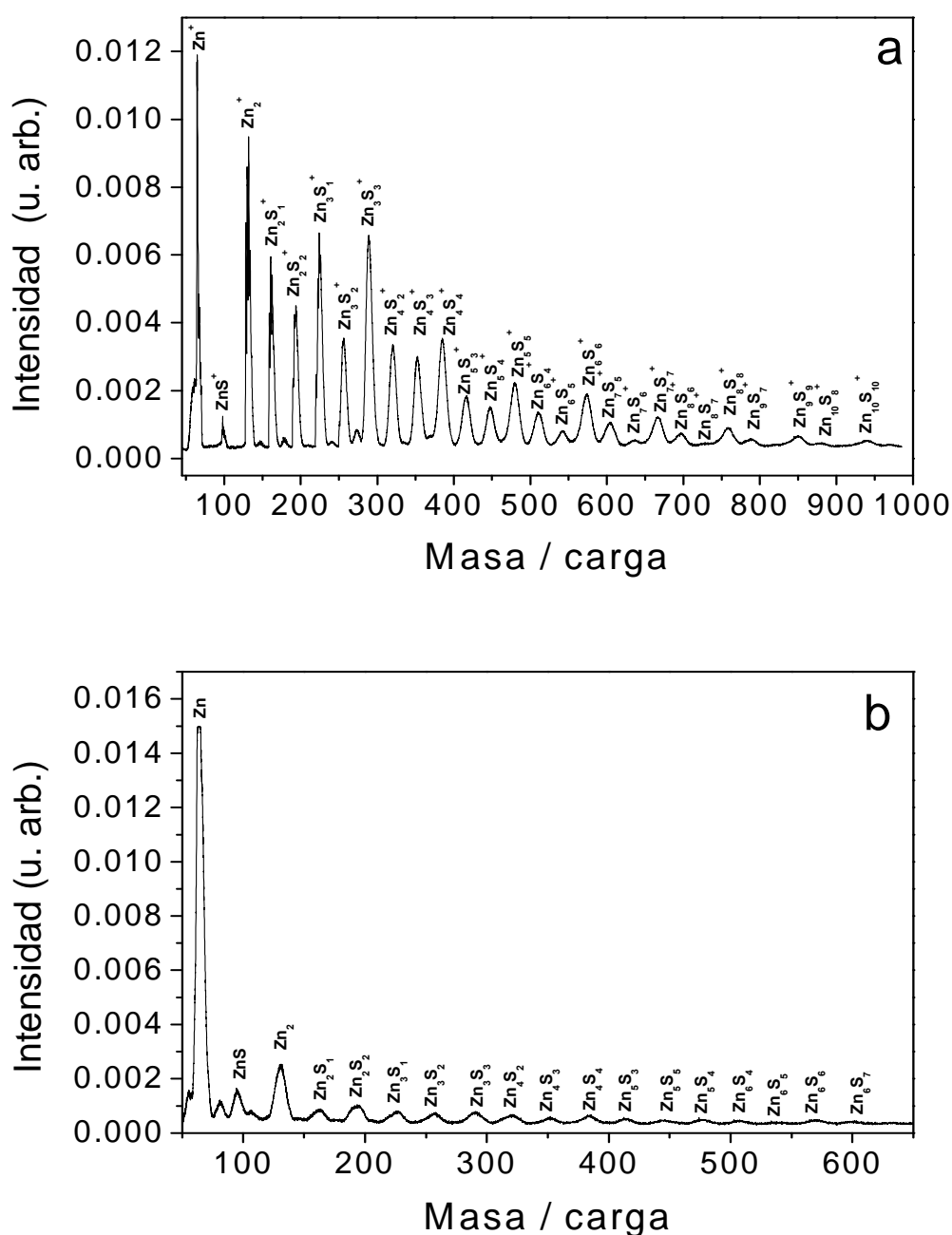


Figura 22 Espectros de masas de ZnS con ablación (a) en el visible (532 nm) y (b) en el ultravioleta (308 nm).

En la ablación visible de ZnS el agregado de mayor tamaño detectado es $Zn_{10}S_{10}$, el cual posee una masa de 1000 u.m.a. Se detectaron agregados estequiométricos ($Zn_nS_n^+$) y agregados con un déficit de S (Zn_nS_{n-1} y Zn_nS_{n-2}). Al igual que para CdS, la ablación ultravioleta presenta una eficiencia de generación de agregados mucho menor que la visible; la mayor masa detectada en la ablación UV correspondió a 600 u.m.a.

En los espectros explorados no se observó ningún agregado con una estabilidad mayor que el resto, sin embargo se sabe que para ZnS también existen estructuras de agregados correspondientes a “números mágicos”, como por ejemplo $\text{Zn}_{13}\text{S}_{13}$ [27].

La relación entre los agregados generados y las especies Zn y Zn_2 es de aproximadamente 5 en el visible y 0.5 en el ultravioleta. El grado de agregación encontrada con ablación visible resulta ser 10 veces mayor que con ablación ultravioleta, al igual que sucedía para CdS. Si se comparan los espectros de CdS con los de ZnS (Figuras 21 y 22), es claro que los primeros presentan un mayor número de agregados, esto es, se llegan a detectar agregados de masas mayores; sin embargo se observa que para ZnS se obtiene una relación agregados/(Zn, Zn_2) mayor que para CdS, por lo que se puede establecer que este semiconductor presenta una mayor tendencia a la agregación que el CdS, que podríamos cifrar en aproximadamente cinco veces superior a ambas longitudes de onda (ver Tabla 3 al final de esta sección).

3.2.3.1.1.2 Distribución y comportamiento frente a la fluencia

Las distribuciones de tamaños de los agregados encontrados en las plumas de ablación de CdS y ZnS mostraron en todos los casos una anchura importante. Las distribuciones admiten un ajuste a una distribución log-normal, como es de esperar de la generación estadística de agregados de similar estructura y estabilidad [31]. Se muestra a continuación, en la Figura 23, como ejemplo, una gráfica con las abundancias relativas extraídas de los valores de los picos de los agregados de $(\text{CdS})_n^+$ estequiométricos en el UV. Junto con ellas, se representa el ajuste a una función lognormal, es decir, el ajuste a una función del tipo:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}wx} e^{-\frac{\left[\ln \frac{x}{x_c}\right]^2}{2w^2}} \quad (6)$$

donde w la desviación estándar, x el valor de la variable y x_c la mediana. Como se observa en la figura, el ajuste es bueno, con dos salvedades que indicamos a continuación. Por un lado, la sección de masas altas del espectro muestra niveles de señal que son en cierto modo más bajos que los esperados para una distribución lognormal, pero esto puede explicarse al tener en cuenta que existe una menor

eficiencia de detección para los fragmentos con menor energía cinética en el espectrómetro utilizado. El detector posee una mayor eficiencia de detección para las especies con mayor energía cinética, y por tanto sobreestima relativamente la señal de aquellas especies más ligeras. No se ha podido cuantificar esta sobreestimación puesto que no disponemos de una calibración explícita de la eficiencia del detector en función de la masa. Por otra parte, es claro que los agregados con $n = 13, 16, 19$ y 34 muestran intensidades inusualmente altas para su posición, lo cual está relacionado con los "números mágicos" descritos anteriormente.

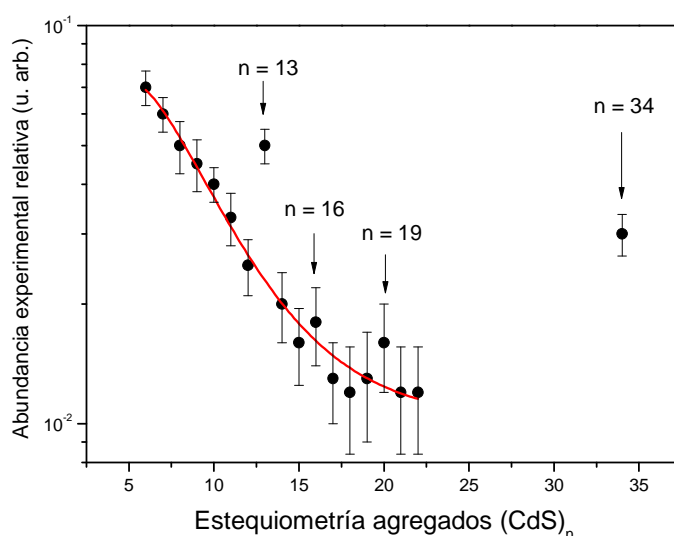


Figura 23 Abundancias relativas de agregados catiónicos producidos en la ablación de CdS a 532 nm. El eje y está en escala logarítmica para una mejor visualización. La línea discontinua representa un ajuste lognormal. Los agregados con abundancias atípicas ($n = 13, 16, 19, 34$) no han sido incluidos en el ajuste. Se observa que estas especies no siguen esta distribución, ya que presentan intensidades excepcionalmente altas respecto a las especies vecinas; son los llamados números mágicos [26, 27] para los agregados de CdS.

Se investigó la distribución de los agregados catiónicos presentes en la pluma en función de la fluencia a las diferentes longitudes de onda de ablación. Comenzando con CdS, y para ablación en el visible, se exploró la región de fluencias $0.3 - 0.5 \text{ J/cm}^2$, donde los espectros de masas obtenidos muestran los mismos agregados. En este rango se observaron cambios muy importantes en la intensidad global de los espectros de masas, pero en cambio, en términos relativos, la distribución de especies es globalmente similar independientemente de la fluencia (ver Figura 24).

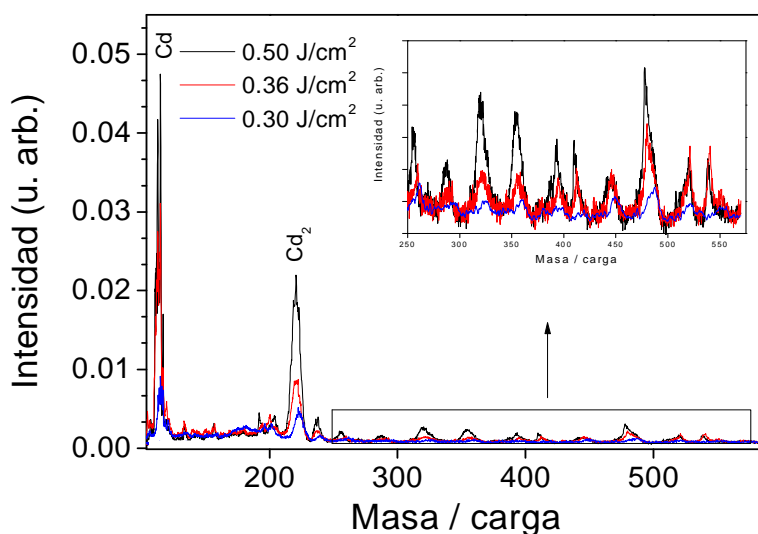


Figura 24 Espectro de masas de las especies iónicas presentes en la pluma de ablación de CdS a 532 nm a diferentes fluencias.

Este comportamiento contrasta con la ablación UV, para la que sí se observan cambios notables en la distribución de las especies más pesadas frente a las más ligeras al cambiar la fluencia. En la Figura 25 se observa cualitativamente que la relación masas altas / masas bajas es menor al aumentar la fluencia.

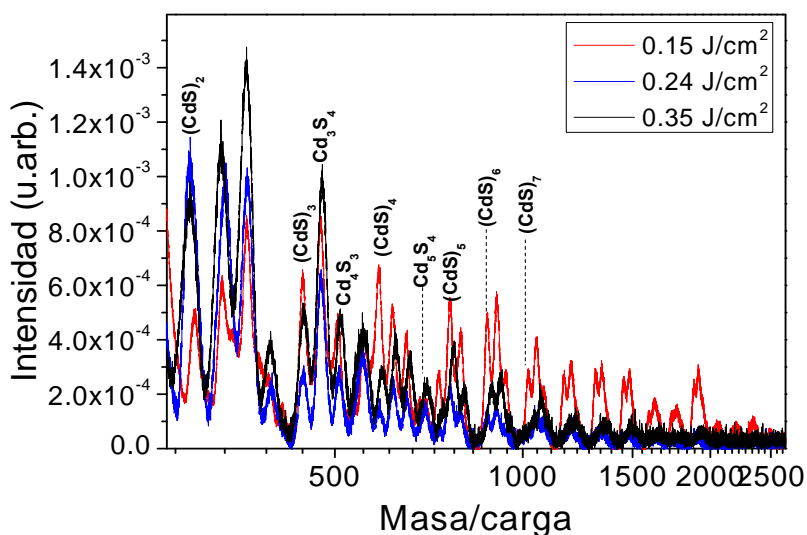


Figura 25 Espectro de masas de las especies iónicas presentes en la pluma de ablación de CdS a 266 nm a diferentes fluencias.

Al contrario que en CdS, la ablación visible de ZnS no produce una distribución independiente de la fluencia en el rango explorado. El espectro de la Figura 26

muestra que las masas bajas están favorecidas para una fluencia más alta, mientras que el predominio de las masas intermedias está favorecido para la fluencia baja.

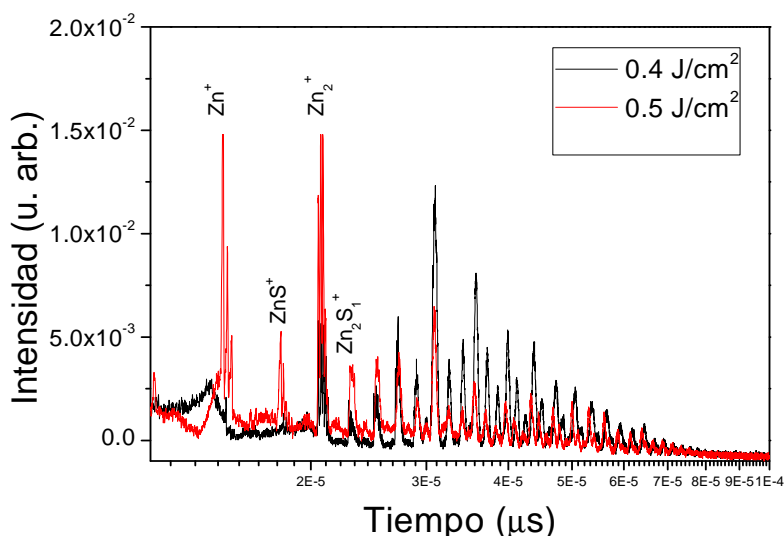


Figura 26 Espectro de masas de las especies iónicas presentes en la pluma de ablación de ZnS a 532 nm a diferentes fluencias de 0.4 J/cm^2 y 0.5 J/cm^2 . Ver asignación completa en la Figura 22.

En definitiva, se ha observado en estos semiconductores una tendencia consistente (con la excepción de CdS en ablación visible) en el sentido de que los agregados catiónicos tienden a observarse preferentemente para fluencias láser bajas. Este fenómeno se ha observado previamente en la literatura [32] y se suele entender como el resultado de procesos de fragmentación más importantes a fluencias elevadas.

3.2.3.1.2 Pulsos de femtosegundos

Con el fin de explorar y obtener más información de las plumas de ablación de los semiconductores en estudio, se investigaron los espectros de masas obtenidos tras la ablación con **pulsos ultracortos** con un láser de Ti:Za a 266, 400 y 800 nm. Estos experimentos se realizaron sobre CdS con los equipos descritos en la sección 2.1.2.1.4, y por ello no fue posible estudiar el proceso en ablación a 532 nm. En su lugar, decidimos emplear la radiación fundamental del láser de Ti:Za, a 800 nm, situado, al igual que 532 nm, por debajo del *bandgap* óptico, y su segundo armónico, a 400 nm, situado por encima del mismo. A continuación se muestran los resultados

obtenidos en el análisis composicional de la pluma en comparación con los obtenidos en la ablación con pulsos más largos.

Aunque en los espectros obtenidos en la irradiación de CdS con pulsos ultracortos no se consiguió resolución isotópica, la anchura que presentan los picos (Figuras 27 y 28), relacionada con el número de isótopos de las especies, junto con su posición en el espectro de masas, es una prueba inequívoca de que los dos primeros picos corresponden a las especies S y S₂, a continuación aparece el Cd y a masas mayores, aunque con muy baja intensidad, una serie de agregados entre los que destaca el Cd₂.

En la **ablación a 800 nm** se detectaron agregados estequiométricos y no estequiométricos de CdS. El agregado de mayor tamaño observado fue Cd₂S₄ (352 u.m.a.). La Figura 27 muestra un espectro de masas de CdS obtenido bajo irradiación a 800 nm.

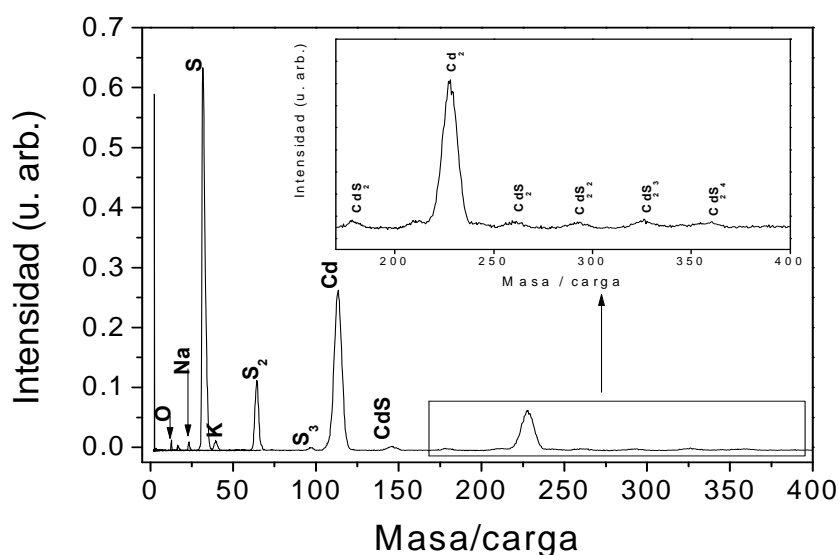


Figura 27 Espectros de masas de CdS a 800 nm y 0.3 J/cm² de fluencia.

Como se dijo anteriormente, se realizó también **ablación en el visible a 400 nm**. En la Figura 28 se muestra un espectro de masas de CdS bajo irradiación a 400 nm.

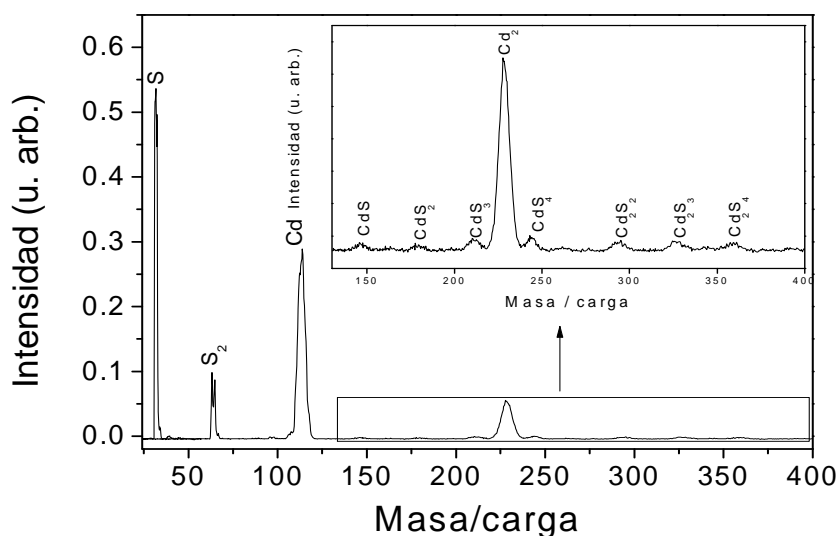


Figura 28 Espectro de masas de CdS a 400 nm y 0.03 J/cm² de fluencia del láser de fs.

Al igual que la irradiación a 800 nm, la irradiación a 400 nm proporcionó espectros caracterizados por la presencia de agregados estequiométricos y no estequiométricos de CdS, donde también la mayor masa observada correspondió a Cd₂S₄ (352 u.m.a.). Es notable la similitud entre ambos espectros, presentando el correspondiente a 800 nm una cierta tendencia a un mayor grado de agregación.

En la ablación a 266 nm se detectaron únicamente las especies Cd, CdS, CdS₂ y Cd₂. Estos espectros acentúan la tendencia ya iniciada al pasar de 800 nm a 400 nm, y se caracterizaron por la ausencia de agregados de mayor tamaño. La Figura 29 muestra un espectro de masas obtenido bajo irradiación a 266 nm.

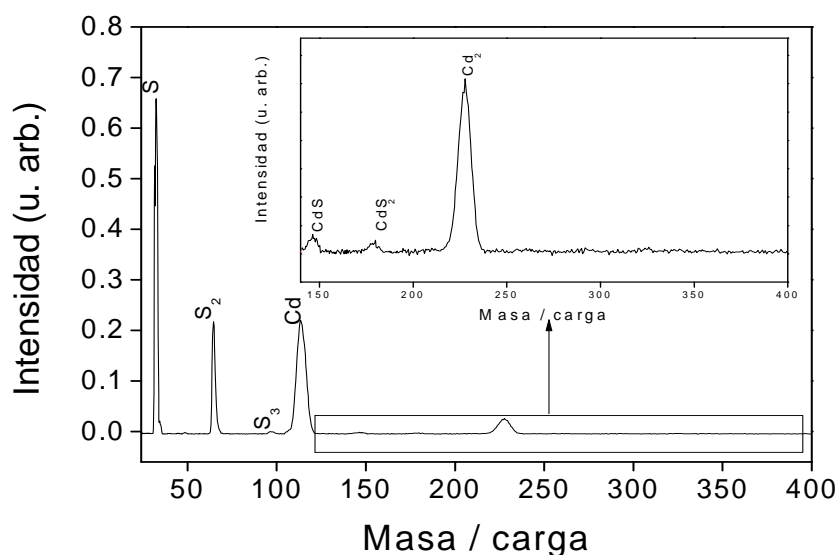


Figura 29 Espectro de masas de CdS a 266 nm y 0.03 J/cm^2 de fluencia del láser de fs.

Al igual que ocurría para la irradiación con pulsos de nanosegundos, la ablación a 266 nm no es favorable para la generación de agregados. La ablación con longitudes de onda mayores ha proporcionado espectros de masas más ricos en agregados.

Los resultados obtenidos por detección de especies catiónicas en los plasmas de ablación de CdS y ZnS muestran una serie de tendencias inequívocas a las que haremos referencia más adelante. La más notable de ellas es la fuerte dependencia del grado de agregación de las características espectrales y temporales del pulso láser empleado. De forma consistente, la proporción relativa de agregados obtenida con pulsos de femtosegundos ha sido muy inferior al correspondiente a la ablación con nanosegundos. Asimismo, las longitudes de onda largas favorecen con claridad la aparición de agregados en el espectro de masas frente a las longitudes de onda cortas. Se ha observado también una proporción total mayor de agregados para ZnS que para CdS.

3.2.3.2 Postionización

El análisis de especies neutras con detección por tiempo de vuelo requiere realizar el proceso en dos pasos: primero se genera la pluma con un primer láser de ablación, y posteriormente se produce la ionización de las partículas neutras con un segundo láser de postionización. El uso de un láser de postionización posee la ventaja de

proporcionar una gran libertad para el análisis espacio-temporal de la composición de la pluma, ya que su disparo puede retrasarse arbitrariamente respecto al disparo del láser de ablación, y además el haz puede alinearse de modo que se postione selectivamente una región de la pluma. En la configuración empleada en este trabajo, el láser de postionización se propaga paralelo a la superficie de la muestra, a distancias de ella controlables.

Los estudios de especies neutras mediante postionización se han centrado en este estudio en la ablación visible, ya que la ablación UV no proporcionó un número significativo de agregados ni señales lo suficientemente intensas como para llevar a cabo un análisis espacio-temporal. Estos estudios se realizaron con los equipos descritos en la sección 2.1.3.1 y los láseres descritos en las secciones 2.1.2.1.1, 2.1.2.1.3 y 2.1.2.1.4 del capítulo Sistemas Experimentales.

En la selección del láser empleado para la postionización hemos tenido en cuenta los potenciales de ionización de las especies esperadas. A la longitud de onda del láser de postionización utilizado en la ablación de CdS (XeCl, $\lambda = 308$ nm), se requiere la absorción de 3 fotones (energía total 12 eV) para ionizar las especies más ligeras en la pluma, alcanzando aproximadamente la misma región de energía que dos fotones de ArF. Sin embargo, se pueden esperar potenciales de ionización mucho más bajos, incluso por debajo del límite de absorción de dos fotones (8 eV) para los agregados Cd_nS_m [33] de tal modo que podrían excitarse estados iónicos del agregado más próximos al límite de ionización y por tanto menos proclives a la disociación [33, 34, 35].

A diferencia del potencial de ionización de los agregados de CdS (aproximadamente 8 eV, lo que equivale a dos fotones de 308 nm), el potencial de ionización de los agregados de ZnS es aproximadamente 8.5 eV [36], por lo que la irradiación a 308 requeriría necesariamente más de dos fotones para la ionización. En el caso de ZnS, por tanto, la longitud de onda de postionización elegida fue 157 nm (7.9 eV), con el objeto de aumentar la probabilidad de ionización de las especies formadas en la pluma [33, 36, 37].

3.2.3.2.1 Identificación y composición

En el espectro de masas de CdS obtenido en la ablación visible (532 nm) con postionización a 308 nm se detectaron agregados tanto estequiométricos (Cd_nS_n) como no estequiométricos (Cd_nS_m) hasta el agregado de mayor masa molecular $(\text{CdS})_{n=34}$ (5000 u.m.a). Este resultado, publicado en [38], constituyó en su momento el espectro de masas de agregados neutros de CdS más completo presentado hasta la fecha (ver Figura 30).

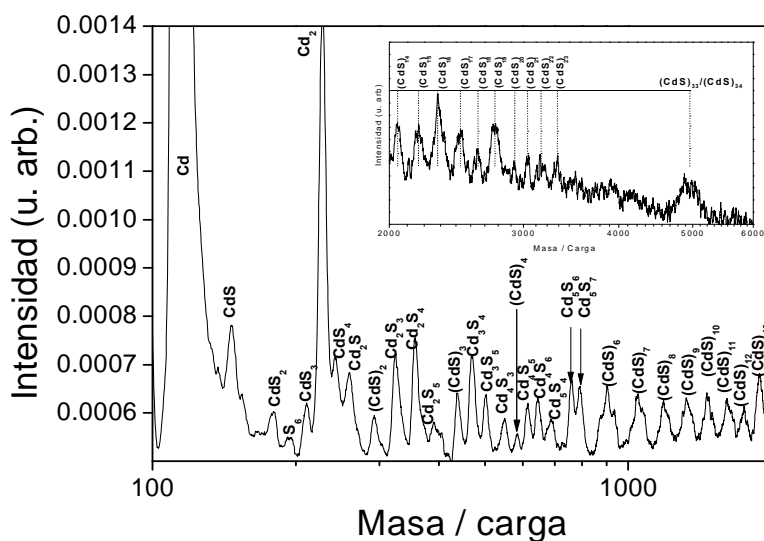


Figura 30 Espectro de masas de CdS en ablación visible (532 nm) con postionización a 308 nm, a un retraso entre la ablación y la postionización de 1 μs y una distancia entre la superficie de la muestra y el láser de 1.0 mm.

Las especies neutras detectadas presentan un perfil muy similar al obtenido para las especies catiónicas en ablación visible directa (ver Figura 21), donde también se detectaban familias de agregados estequiométricos y no estequiométricos hasta $\text{Cd}_{34}\text{S}_{34}$. Para la relación entre agregados y especies ligeras (Cd, Cd_2) se obtuvo un valor de 3, mientras que en la ablación directa en el visible de CdS esta relación es de 1 (ver Tabla 3). Sin embargo, este valor es menos relevante en este caso, puesto que el láser de postionización realiza una selección espacio-temporal de la pluma, así como una cierta fragmentación selectiva, que puede introducir fuertes sesgos. En el caso de los agregados iónicos también se detectó la presencia de agregados de especial estabilidad conocidos como “números mágicos” [26].

La postionización de ZnS permitió detectar un mayor número de agregados que la ablación directa; en esta última, la mayor masa detectada era la correspondiente a $\text{Zn}_{10}\text{S}_{10}$ (1000 uma), mientras que con postionización de ZnS se observaron agregados de masas hasta los 1600 u.m.a., que aunque no asignables inequívocamente por la falta de resolución isotópica deben situarse alrededor de $\text{Zn}_{16}\text{S}_{16}$.

En postionización sólo se observaron agregados estequiométricos y agregados no estequiométricos con déficit de S, y al igual que en ablación directa ningún agregado con exceso de S. En la Figura 31 se presenta un espectro de masas de ZnS bajo irradiación visible (532 nm) y postionización a 157 nm.

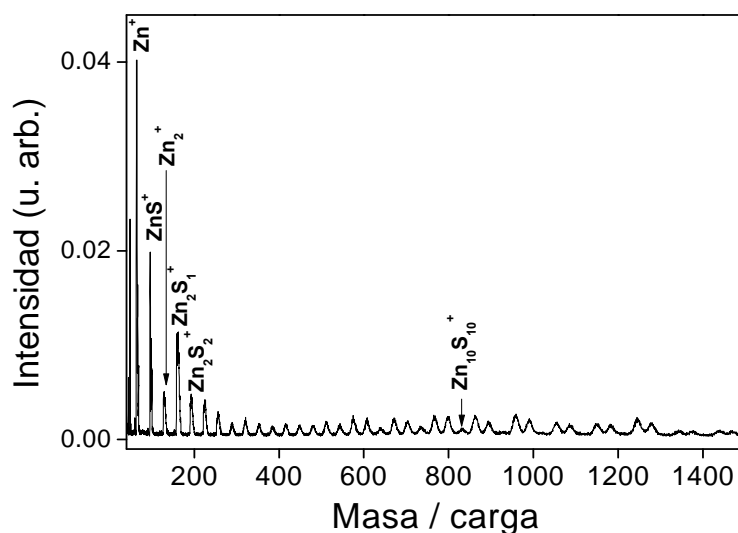


Figura 31 Espectro de masas de ZnS en ablación visible con postionización a 157 nm. La asignación de masas altas se ha omitido por simplificación (ver Figura 22). A partir de $\text{Zn}_{10}\text{S}_{10}$ la asignación no es inequívoca por la falta de resolución de los picos. El espectro está tomado a una fluencia de 0.6 J/cm^2 , un retraso del pulso de postionización de $2 \mu\text{s}$ respecto a la ablación y a una distancia entre la superficie de la muestra y el láser de postionización de 2 mm.

En los estudios de especies neutras de ZnS con ablación visible, la postionización a 157 nm resultó ser más informativa que a 308 nm, donde sólo se observaban las especies Zn, ZnS y Zn_2/ZnS_2 , posiblemente por fragmentación de las especies más masivas.

La relación entre agregados y especies ligeras (Zn y Zn_2) proporcionó un valor de aproximadamente 7, mientras que en la ablación visible directa de ZnS, el valor de esta relación era 5. Como ya se dijo para CdS, el valor obtenido en los experimentos de postionización no es comparable por el sesgo espaciotemporal y de fragmentación

introducido por el segundo láser. Sí es claro en cambio que, al igual que ocurría en la ablación directa, la tendencia a la aparición de agregados de ZnS es superior a la de CdS también en el caso de las especies neutras (ver Tabla 3).

	Especies iónicas		Especies neutras
	Visible	UV	Visible
CdS	1.0	0.1	2.9
ZnS	5.1	0.5	6.8

Tabla 3 Relación entre agregados y especies ligeras en los espectros de masas de ZnS y CdS en el visible (532 nm) y el ultravioleta (266 nm). Las especies iónicas se detectan en la ablación directa, mientras que las especies neutras son detectadas por ablación directa en el visible y postionización en el UV. Los valores deben examinarse en términos relativos, por no estar corregidos con la eficiencia del detector. En el caso de especies neutras además, sufren los sesgos introducidos por el láser de postionización (ver texto), de modo que solo deben entenderse como orientativos.

3.2.3.2.2 Dinámica

La introducción de un láser de postionización para el estudio de las especies neutras presentes en la pluma de ablación permite la exploración espacio-temporal de la misma. En el caso de CdS, se exploraron distancias de 2 a 12 mm entre el láser de postionización y la superficie de la muestra a diferentes retrasos. A todas las distancias se observó que aumentar el retraso entre el láser de ablación y de postionización facilitaba la detección de agregados de mayor tamaño. En la Figura 32 se muestra un espectro de masas de CdS tomado a una distancia de 4 mm a diferentes retrasos entre la ablación (a 532 nm) y la postionización.

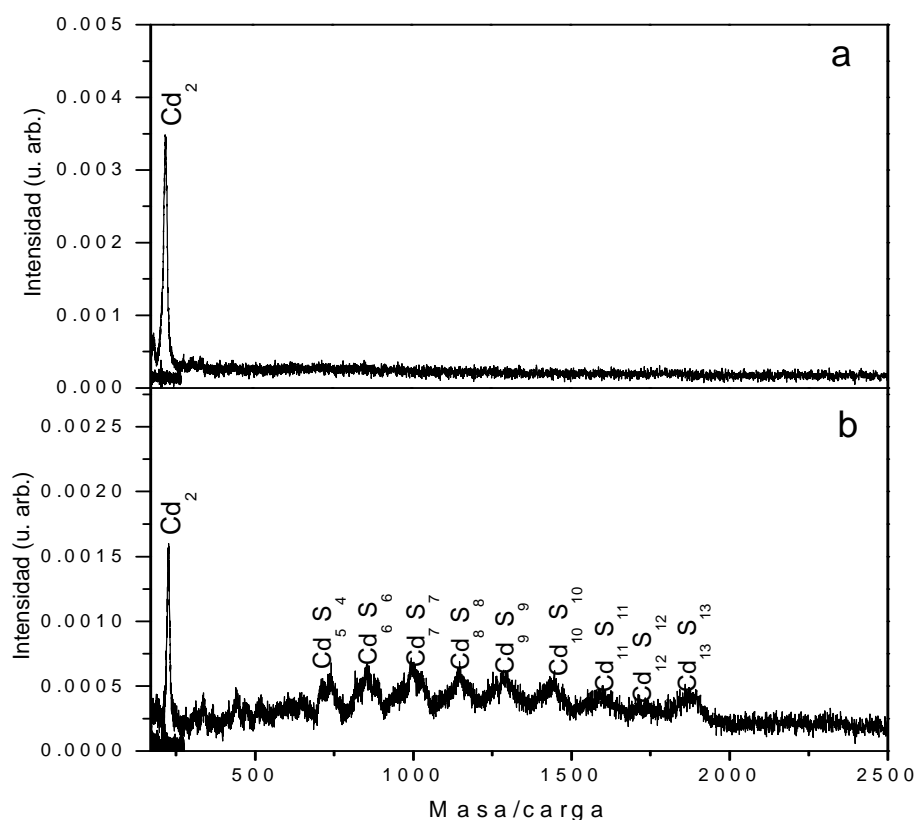


Figura 32 Espectro de masas de una pluma de ablación de CdS generada a 532 nm tomado a una distancia de 4 mm entre la superficie de la muestra y el láser de postionización, a un retraso de (a) 2 μ s y (b) 3 μ s.

En la figura anterior se observa cómo al aumentar el retraso entre los dos láseres aparecen los agregados de mayor masa. Esto podría ser indicativo de que las especies más pesadas se forman más tarde en la pluma de ablación por agregación de las especies más ligeras, pero también es reflejo de la distribución de velocidades esperada, con valores de velocidad menores para las masas más altas [39].

No fue posible realizar un análisis espaciotemporal detallado de los agregados observados en plumas de CdS, por la insuficiente relación señal/ruido. En cambio, el análisis sí fue posible para las especies ligeras S, S₂, Cd y Cd₂ en el caso de la ablación en el visible, cuya intensidad en función del retraso entre el láser de ablación y el láser de postionización a distintas distancias reveló que los máximos de las distribuciones a todas estas distancias son coincidentes, lo que es una condición necesaria que favorece la reacción de agregación y por tanto la formación de agregados a partir de estos precursores.

Se investigó la dinámica de las especies neutras S, S₂, Cd y CdS en diferentes posiciones de la pluma. Para cada posición se obtuvo una distribución temporal de fragmentos neutros recogiendo e integrando el espectro de masas a diferentes tiempos de retraso entre la ablación y la postionización (cada 250 ns). En la Figura 33 se muestran los comportamientos de las cuatro especies mencionadas en función del retraso entre los láseres a las distancias de 8, 10 y 12 mm de la superficie del blanco. Se observa para todas ellas un comportamiento muy similar, con un solo máximo que se ensancha y se desplaza hacia tiempos mayores a medida que la distancia al blanco aumenta. El desplazamiento de este máximo es de aproximadamente 500 m/s en la zona observada. Aunque cualitativamente el comportamiento observado para las especies más pesadas era similar, no fue posible extraer un comportamiento dinámico debido a su peor relación señal/ruido.

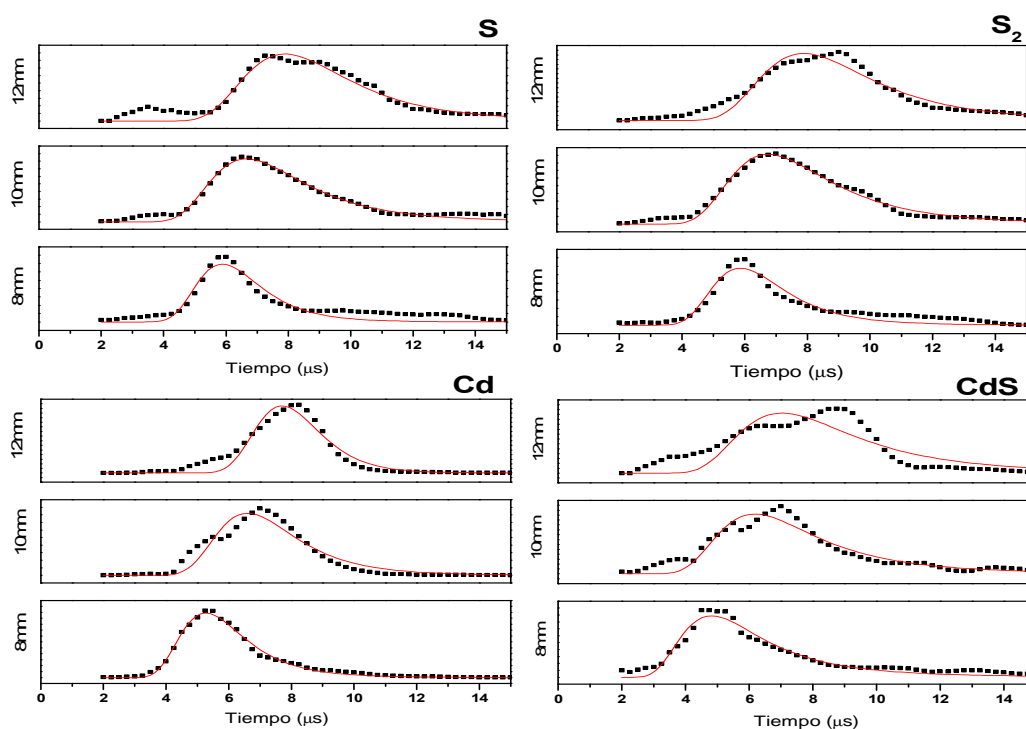


Figura 33 Evolución de la intensidad de las especies S, S₂, Cd y Cd₂ en función del retraso a diferentes distancias (8, 10 y 12 mm) de la superficie de la muestra. Estas curvas se obtienen de la integración de los picos de la figura 22 en función del retraso entre el láser de ablación y el láser de postionización para cada distancia. Los ajustes que se muestran en la figura corresponden a ajustes de Maxwell – Boltzmann.

El hecho de que especies más ligeras como S, S₂, Cd y Cd₂ presenten velocidades similares apoya el argumento de que los agregados de mayor tamaño se forman por agregación en la pluma en vez de ser emitidos directamente desde la superficie de la

muestra. Velocidades similares favorecen que estas especies interaccionen entre sí en el seno de la pluma de ablación.

3.3 Discusión

Los estudios de emisión óptica y de espectrometría de masas variando parámetros como la duración de los pulsos láser y la longitud de onda de irradiación nos han permitido identificar las especies presentes en las plumas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS y estudiar la influencia de estos parámetros en las mismas. Mientras el análisis de los espectros de emisión nos ha servido para determinar los umbrales de ablación de los materiales así como los parámetros termodinámicos de la pluma, la espectrometría de masas nos ha ofrecido información sobre el grado de agregación en la pluma. Esta última información es muy relevante en los estudios de generación de armónicos y deposición por láser pulsado que se presentan en los siguientes capítulos. A partir de las imágenes de la pluma y de los espectros de masas, se pudieron realizar también estudios dinámicos de la pluma y sus componentes.

Las **fluencias umbral** de ablación de CdS y ZnS con pulsos largos presentaron una variación con la longitud de onda, al contrario que con pulsos ultracortos, en los que no se apreció variación. Los resultados obtenidos para la irradiación con pulsos de ns muestran que los umbrales de ablación de CdS y ZnS aumentan al aumentar la longitud de onda, lo que puede explicarse por la mayor absorción de radiación de ambos materiales en el UV [10]. Los coeficientes de absorción de ZnS son mayores que los de CdS a ambas longitudes de onda, sin embargo hemos obtenido umbrales de ablación similares para ambos materiales con pulsos largos y umbrales mayores para CdS que para ZnS con pulsos ultracortos. Comparando las fluencias umbral de cada material a cada longitud de onda, se observa que bajo irradiación con pulsos largos ambos materiales presentan valores similares. El hecho de que las fluencias umbral de ambos materiales sean similares bajo irradiación con pulsos de ns puede explicarse porque ambos materiales presentan una ionicidad similar [40, 41]. Existen estudios de la dependencia de la fluencia umbral de ablación de diferentes semiconductores con la ionicidad que posee cada uno de ellos, donde se observa una clara correlación entre esta última y el umbral de ablación, siendo la fluencia umbral menor para semiconductores con mayor ionicidad [40].

Tanto en régimen de ablación con pulsos largos como cortos para ambos materiales solo se observan **emisiones** de especies neutras e iónicas (monocargadas positivamente). En todos los casos la emisión de los iones desaparece a retrasos más cortos que la de las especies neutras, lo que es indicativo de una mayor velocidad. En la ablación con nanosegundos la velocidad calculada para la pluma resultó ser 9×10^3 m/s tanto para CdS como para ZnS en el visible y en el UV. Estos valores están en concordancia con los obtenidos en distintas condiciones para materiales semiconductores utilizando pulsos de nanosegundos y femtosegundos [11, 12, 13]. La velocidad de las especies neutras en la ablación con femtosegundos para las dos longitudes de onda de ablación y los dos materiales en estudio resultó ser de 10^4 m/s, mientras que para los iones la velocidad calculada fue aproximadamente 3 veces superior a este valor.

Se ha observado en espectros de emisión de diferentes materiales [2, 42, 43, 44, 45] que las líneas de emisión atómicas a retrasos largos están acompañadas de una emisión continua sin estructura que se observa a altas intensidades láser y que se atribuye a la presencia de nanopartículas calientes en la pluma. En nuestros estudios no se ha llegado a detectar una emisión de nanopartículas en los espectros de emisión óptica. La ausencia de esta emisión es atribuida a una menor eficiencia de ablación. La baja intensidad de las emisiones respecto al total de la emisión de la pluma y respecto a materiales metálicos estudiados en condiciones similares [44, 45] indican que las nanopartículas son generadas con una energía de excitación limitada o con menor eficiencia en la ablación de estos materiales, por lo que su emisión no es observada.

Los espectros OES también permitieron la caracterización de los parámetros termodinámicos de las plumas de ablación; a partir de las emisiones detectadas se calcularon los valores de temperatura y densidad electrónicas en ambos regímenes de duración del pulso (ver sección 3.2.2.1.2). Bajo irradiación con pulsos largos los valores de temperatura electrónica calculados fueron superiores a los obtenidos bajo irradiación con pulsos ultracortos. En el caso de nanosegundos no se aprecian diferencias notables en las temperaturas electrónicas de CdS y ZnS. El orden de los valores obtenidos (7250 K para CdS y 8100 K para ZnS a un retraso de 30 ns en el UV y entre 6000 – 11000 K en el visible para el rango de retrasos explorado) está en buen acuerdo con temperaturas calculadas en plasmas de Cadmio y Zinc por Shaikh y colaboradores [19], donde encontraron que para longitudes de onda infrarrojas (IR), visibles y ultravioletas (UV) la temperatura estimada para un plasma de Zinc es de

11020 K, 9240 K y 8660 K, respectivamente. Para el plasma de Cd la temperatura calculada estaba entre 6370 - 11290 K (IR), 5670 y 10250 K (visible) y 4950 y 9270 (UV).

Los valores de densidad electrónica calculados tanto para ZnS y CdS a ambas longitudes de onda son del orden de 10^{15} cm^{-3} . Estos valores de N_e nos permiten afirmar que en nuestras condiciones nos encontramos en una situación de equilibrio local termodinámico. Densidades del orden de 10^{15} cm^{-3} y que cumplen la condición necesaria (pero no suficiente) para que exista LTE, son indicativas de un régimen en el que el proceso dominante en la pluma son las colisiones electrónicas [25]. Los plasmas que se encuentran en equilibrio local termodinámico están caracterizados por una sola temperatura para las distintas componentes de las plumas. T_e y N_e pueden llegar a saturarse a fluencias láser altas, lo que es atribuible a un apantallamiento provocado por el plasma al absorber o reflejar los fotones incidentes [25].

Un análisis complementario al estudio óptico de las plumas de los semiconductores CdS y ZnS fue la **espectrometría de masas**. Estos análisis se realizaron empleando pulsos de ablación de nanosegundos y femtosegundos a diferentes longitudes de onda (532 y 266 nm); en ellos se investigó tanto la presencia de especies neutras como iónicas en la pluma. Un resultado claro de la irradiación con pulsos largos es que las especies presentes en la pluma muestran una tendencia a la agregación, y que esta tendencia se acentúa a longitudes de onda largas.

Analizando numerosos espectros de masas de cada semiconductor para cada longitud de onda obtenidos con **pulsos de nanosegundos**, se observó que la irradiación visible del semiconductor CdS proporciona espectros de masas con agregados (neutros e iónicos) estequiométricos y no estequiométricos con exceso y defecto de azufre. El agregado de mayor masa detectado corresponde a $(\text{CdS})_{34}$, con una masa de 5000 u.m.a. El semiconductor ZnS también presentó una alta tendencia a la agregación bajo irradiación visible; en este material se detectaron especies estequiométricas y no estequiométricas con defecto de azufre. La especie de mayor masa detectada en los espectros fue $(\text{ZnS})_{10}$, con una masa de 960 u.m.a.

La irradiación UV de estos semiconductores, al igual que en el visible, proporciona agregados (neutros e iónicos) estequiométricos y no estequiométricos, sin embargo, para CdS se detectan un menor número de agregados, siendo el agregado de mayor tamaño detectado Cd_6S_7 (896 u.m.a.). Para ZnS, la ablación UV proporciona también

un menor número de agregados, siendo el agregado de mayor tamaño detectado Zn_6S_7 (608 u.m.a.)

Estas diferencias observadas respecto al tamaño y al número de agregados en los espectros registrados a diferentes longitudes de onda pueden discutirse en relación a la ablación de materiales semiconductores en regiones espectrales por encima y por debajo del *band gap* del material y a las energías por fotón de la radiación incidente. Es de esperar que la composición de la pluma, y en particular su tendencia a la formación de agregados sea diferente para longitudes de onda por encima o por debajo del *band gap*. La absorción de radiación en semiconductores induce transiciones electrónicas desde la banda de valencia del material masivo, desde estados superficiales y estados de defectos ocupados y desde los propios estados libres de la banda de conducción. La naturaleza de esta excitación electrónica inicial depende de la energía del fotón y de la estructura electrónica local del sólido [46].

Un monocristal de CdS tiene un *band gap* directo de aproximadamente 2.4 eV y un monocristal de ZnS de aproximadamente 3.6 eV, lo que implica que sólo los fotones de 266 nm (4.6 eV) y 308 nm (4.0 eV) pueden ser intrínsecamente absorbidos (transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción) a menos que ocurra una absorción multifotónica para 532 nm (2.3 eV). La ablación de CdS y ZnS a 266 y 308 nm es probablemente inducida por repulsión electrostática, es decir, se trata de un mecanismo electrónico. Los mecanismos de ablación no térmica de CdS a longitudes de onda por encima del *band gap* y fluencias de 30 – 80 mJ/cm² fueron confirmados por Cali y colaboradores [47] en un estudio de crecimiento de películas en el que se observó una emisión de iones y especies neutras altamente direccional y con una elevada energía cinética.

Por lo tanto, un diferente mecanismo de ablación en la irradiación visible y UV puede explicar la diferente composición observada en los espectros de masas de los semiconductores CdS y ZnS a longitudes de onda de ablación en el visible y en el UV. Es de esperar que una composición diferente dé lugar a grados de agregación diferentes. Sin embargo, creemos que un diferente mecanismo de ablación para el visible y el UV no es el único factor que puede influir en la mayor o menor agregación de especies en el visible y en el UV; las energías por fotón de las longitudes de onda más corta son mayores, lo que puede inducir que se produzca la fragmentación extensiva de los precursores eyectados en las etapas iniciales o que no sean eyectadas especies agregadas desde la superficie de la muestra.

Dentro de los agregados neutros e iónicos detectados en los espectros de masas de CdS, se han hallado agregados que poseen una estabilidad mayor de la esperada y que se manifiesta en forma de una elevada intensidad respecto al resto de especies de su entorno. Estos "números mágicos" se han encontrado tanto en la forma neutra como ionizada, y corresponden en ambos casos a $(\text{CdS})_n$ con $n = 13, 16, 19$ y 34 . La existencia de agregados calcogenuros estequiométricos ultraestables de CdS con $n = 13$ y $n = 34$ se conoce desde hace más de una década. Martin [26] dio a conocer la existencia de esos números mágicos en series de agregados de $(\text{ZnS})_n^+$ crecidos mediante desactivación por He de vapores de ZnS. El autor atribuyó esta estabilidad inusual a la formación de configuraciones octaédricas donde se elimina una cara para obtener proporciones estequiométricas de Zn y S. Más tarde Burnin y colaboradores [27] propusieron estructuras basadas en Zn_2S_2 y/o Zn_3S_3 , al igual que por su parte hizo Matxain [48] mediante cálculos teóricos del funcional de la densidad (DFT), donde observaron que el pico correspondiente a $\text{Zn}_{13}\text{S}_{13}^+$ presentaba una intensidad mayor que la del resto de iones de su entorno, lo que era indicativo de una geometría que confería a este agregado una especial estabilidad. También se han encontrado números mágicos en las distribuciones de agregados de otros semiconductores como $(\text{ZnSe})_n$, donde los agregados con $n = 6, 13, 19, 23$ y 33 presentan una alta abundancia [49].

A partir de la integración de los espectros de masas se calculó la relación entre agregados y especies atómicas. En todos los casos esta relación resultó ser mayor en el visible que en el UV, indicando una tendencia más favorable para la agregación a longitudes de onda largas. ZnS fue el material que presentó una relación más favorable para la agregación (ver Tabla 3). De estos estudios se puede concluir que la tendencia a la agregación de ZnS es mayor que la de CdS y que ambos materiales agregan más favorablemente en plumas producidas bajo irradiación visible. El interés de los estudios sobre el diferente grado de agregación en las plumas de ablación en función de parámetros como la longitud de onda radica en que los mecanismos de generación de agregados en plumas de ablación inducidas por láser son fundamentales para entender la naturaleza de los procesos de generación de nanopartículas a través de técnicas de deposición por láser pulsado (PLD) y de generación de armónicos (HG) [50, 51, 52].

De modo genérico, un proceso de PLD puede desembocar en la deposición de partículas de tamaño nanométrico a través de tres mecanismos, que compiten en distintas condiciones en función de los detalles de la interacción láser-sólido, el

entorno de expansión de la pluma y la naturaleza del sustrato. Las nanopartículas o agregados pueden, bien producirse directamente como fragmentos eyectados desde el material, por agregación de partículas en la pluma (en fase gas, por tanto), o por nucleación posterior sobre la superficie del sustrato. Si este último es el mecanismo predominante, tiende a borrarse la memoria de la interacción láser-sustrato, así como la de la expansión de la pluma. También es de importancia el estudio de la generación de agregados en las plumas de ablación en los procesos de generación de armónicos, como se verá en esta memoria, dado que es posible utilizar esta técnica para explorar las distintas poblaciones emisoras presentes en el plasma, entre ellas la de especies atómicas y agregados de tamaños intermedios.

En el caso que nos ocupa, creemos que el mecanismo dominante de generación de agregados es la agregación en la pluma formada inicialmente y principalmente por átomos, tal como se ha indicado en otros trabajos bibliográficos respecto a la generación de agregados de ZnS [27]. Existen varios indicios en este sentido; en la ablación a 532 nm de especies neutras e iónicas, en todas las condiciones se observa una gran cantidad de agregados no estequiométricos que no parecen proceder directamente del material masivo (aunque se podría argumentar que los procesos de fragmentación podrían dar cuenta de este efecto, se cree que los procesos de fragmentación estarían más favorecidos con energías de fotón más altas, es decir, a longitudes de onda más cortas). Por otro lado, los agregados, tanto neutros como iónicos, son los mismos en todas las condiciones de longitud de onda y fluencia, es decir, debemos inferir que los agregados se forman en un régimen de abundantes colisiones que dan lugar a una distribución final "de equilibrio". Sería difícil dar cuenta de esta distribución común si los agregados fueran eyectados directamente desde la muestra en la ablación. Los agregados neutros muestran una gran similitud con los agregados iónicos, lo que indica que los procesos de generación de agregados son análogos.

Es esencial discutir el papel de la fluencia sobre la mayor o menor eficiencia en la generación de agregados. En nuestros estudios se observó que la ablación visible de CdS la distribución de agregados resultó ser independiente de la fluencia, mientras que en el caso de ZnS al aumentar la fluencia la proporción relativa de agregados de masas altas frente a agregados de masas bajas y especies atómicas disminuye, por lo que las altas fluencias fragmentarían con mayor facilidad los agregados pesados de ZnS. En la ablación UV de CdS se observa el mismo fenómeno, la proporción relativa

de agregados de masas bajas disminuye al aumentar la fluencia debido a la fragmentación de agregados por el exceso de energía.

Este diferente comportamiento frente a la variación de la fluencia puede ser discutido respecto a varios aspectos. Las fluencias crecientes producen densidades mayores de las especies eyectadas cerca de la superficie, lo cual da lugar a un aumento en el número de colisiones y por tanto puede favorecer la formación de agregados a través de procesos de asociación. Sin embargo, en otro aspecto resulta desfavorable, ya que las fluencias más altas (en mecanismos de ablación térmica) producen un aumento de la temperatura en la interacción con la muestra y en la pluma de ablación. Esto se traduce, por un lado, en distribuciones de velocidad más anchas, y por tanto menos favorables para la agregación, y por otro, en la posibilidad de que las temperaturas alcanzadas se sitúen por encima de la estabilidad térmica de los agregados, que se disocian o evaporan y dan lugar a especies de menor tamaño. En definitiva, la mayor energía cinética de las partículas liberadas (iones, electrones) puede también ser poco favorable para la agregación, y puede además dar lugar a procesos de disociación.

La comparación de los estudios de espectrometría de masas con ablación con pulsos de nanosegundos y femtosegundos proporcionó una valiosa información sobre la composición y el grado de agregación en las plumas de los semiconductores CdS y ZnS. La espectrometría de masas con **pulsos de femtosegundos** se llevó a cabo a las longitudes de onda de 266, 400 y 800 nm. Los espectros de ablación obtenidos carecen de agregados de masas altas, la ablación UV proporcionó espectros donde la especie de mayor masa encontrada fue Cd_2 (224 u.m.a.) y en la ablación a 800 y 400 nm la mayor especie detectada fue Cd_2S_4 (352 u.m.a.). Creemos que este fenómeno puede tener su origen en que la intensidad en los pulsos de femtosegundos es mayor que para nanosegundos, por lo que es de esperar que este aumento favorezca la no eyección de los precursores desde la superficie de la muestra o su fragmentación. Es posible por tanto, que el mecanismo dominante en la ablación con pulsos ultracortos sea la fragmentación, donde el estrés interno producido por el pulso puede transformarse en tensión superficial y cuando la energía elástica iguala a la energía superficial de la muestra, el exceso de energía elástica se transfiere a la superficie produciendo una fragmentación extensiva.

Aun así no sería posible afirmar que las plumas de ablación generadas con pulsos de femtosegundos están de manera general más atomizadas que las plumas producidas con pulsos de nanosegundos, ya que en plumas generadas con pulsos ultracortos en

algunos materiales se han encontrado nanopartículas de tamaños superiores a los de los agregados aquí presentados [53]. Sin embargo, en el estudio presentado sobre la emisión óptica de plumas de ablación de CdS y ZnS no se detectaron nanopartículas, aunque no se puede afirmar categóricamente que no existan.

El **estudio espacio temporal** se centró en las especies neutras presentes en la pluma de CdS bajo ablación con nanosegundos. Este análisis reveló una pluma en la que en el rango de distancias exploradas, el número de agregados aumentaba al aumentar el retraso entre el láser de ablación y el láser de postionización. Este hecho podría indicar que las especies más pesadas se formarían posteriormente por agregación de precursores más ligeros. El análisis de la dinámica de las especies más ligeras de la pluma de CdS, donde la velocidad calculada para S, S₂, Cd y CdS resultó ser en todos los casos aproximadamente 500 m/s, apoya esta conclusión. Es razonable pensar que las especies más ligeras son precursoras en la formación de agregados de mayor tamaño; el hecho de que éstas viajen a la misma velocidad dentro de la pluma en expansión, favorecería las colisiones entre las mismas y por tanto su agregación (dentro de un rango de energías cinéticas moderado) dando lugar a los agregados observados en los espectros de masas.

Estos valores de velocidad obtenidos en los estudios de masas, son notablemente inferiores a los valores obtenidos mediante OES. Los valores de velocidad de propagación de las especies electrónicamente excitadas medidas por OES son generalmente mayores que los estimados por TOF-MS. En la pluma de ablación los electrones presentan una gran movilidad, pero las atracciones coulombianas entre ellos y los iones les impiden escapar del plasma. Son precisamente estas atracciones las que provocan la aceleración espacial de las cargas y son las responsables de que las especies iónicas se propaguen más rápidamente en la pluma que las especies neutras [54].

No es posible discutir aisladamente la influencia en la composición y el grado de agregación/fragmentación de las plumas de ablación de todos los parámetros investigados. Creemos que los mecanismos compiten, siendo los parámetros dominantes diferentes para cada material. Los fenómenos observados han sido discutidos intentando racionalizar los comportamientos frente a estos parámetros y determinar cuál de ellos predomina frente al resto para dar así explicación a las observaciones experimentales.

3.4 Referencias

- [1] Lochte-Holtgreven W., *Plasma Diagnostics*, American Institute of Physics, New York, 1995.
- [2] Amoruso S., Ausanio G., Bruzzese R., Vitiello M. y Wang X., *Phys. Rev. B*, **71**, 033406, 2005.
- [3] Becker C., *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [4] Odom R. y Scueler B., *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [5] Kurz H. Olson G., Poate J., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **51**, 277, 1986.
- [6] Jandeleit J., Urbasch G., Hoffmann H., Treusch H. y Kreutz E., *Appl. Phys. A*, **63**:117, 1997.
- [7] Jee Y., Becker M. y Walter R., *J. Opt. Soc. Am. B*, **5**, 648, 1988.
- [8] Donnelly T., Lunney J., Amoruso S., Bruzzese R., Wang X. y Ni X., *J. Appl. Phys.*, **108**, 043309, 2010.
- [9] Bonse J., Baudach S., Krüger J., Kautek W. y Lenzner M., *Appl. Phys. A*, **74**, 19, 2002.
- [10] Palik E., *Handbook of Optical Constants of Solids*, Ed. Academic Press: New York, 1997.
- [11] Sanz M., Walczak M., Oujja M., Cuesta A. y Castillejo M., *Thin Solid Films*, **517**, 6546, 2009.
- [12] Ezumi H., Keitoku S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1783, 1993.
- [13] Klini A., Manousaki A., Anglos D., Fotakis C., *J. Appl. Phys.*, **98**, 123301, 2005.
- [14] Gullberg D. y Litzen U., *Phys. Scrip.*, **61**, 652, 2000.
- [15] Burns K. y Adams K., *J. Opt. Soc. Am.*, **46**, 94, 1956.
- [16] Shenstone A y Pittenger J., *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 2191949
- [17] Huddleston R. y Leonard S., *Plasma diagnostic techniques*, Academic Press, New York, 1965.
- [18] Miller M., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*, Montaser A. y Golightly D., New York, 1987.
- [19] Shaikh N., Hafeez S. y Baig M., *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 1311, 2007.
- [20] Griem H., *Plasma Spectroscopy*, McGraw Hill, New York, 1964.
- [21] Bekefi G., *Principle of Laser Plasmas*, Wiley, New York, 1976.
- [22] Dimitrijevic M. y Sahal-Bréchet S., *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, **140**, 193, 1999.
- [23] Simic Z., Dimitrijevic M., Milovanovic N. y Sahal-Bréchet S., *Astron. Astrophys.*, **441**, 391, 2005.
- [24] Fujimoto T. y McWhirter R., *Phys. Rev. A*, **42**, 6588, 1990.

- [25] Harilal S., Bindhu C., Isaac R., Nampoori V., y Vallabhan C., *J. Appl. Phys.*, **82**, 2140, 1997.
- [26] Martin T., *Phys. Rep.* **273**, 199, 1996.
- [27] Burnin A. y BelBruno J., *Chem. Phys. Lett.* **362**, 341, 2002.
- [28] Sun Q., Wan Q. y Parlinski K., *Phys. Rev. B*, **61**, 5781, 1999.
- [29] Dagtepe P., Chikan V., Jacinski J. y Leppert V., *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14977, 2007.
- [30] Shi Y., Yu Z., Zhang N., Gao Z., Kong F. Y Zhu Q. *J. Chin. Chem. Soc.*, **42**, 455, 1995.
- [31] Wang C., Huang R., Liu Z. y Zheng L., *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 103, 1994.
- [32] Kokai F. y Koga Y., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **121**, 387, 1997.
- [33] Sanville E., Burnin A. y BelBruno J., *J. Phys. Chem A*, **110**, 2378, 2006.
- [34] Bicaí P., Changkui D., Shangda X. y Chuanyun X., *Phys. Rev. B*, **50**, 17556, 1994.
- [35] Ruppel M. y Rademann K., *Chem. Phys. Lett.* **197**, 280, 1992.
- [36] Burnin A., Sanville E. y BelBruno J., *J. Phys. Chem. A*, **109**, 5026, 2005.
- [37] Yadav P., Pandey D., Agrawal S. y Agrawal B., *J. Nanopart. Res.*, **12**, 737, 2010.
- [38] Alvarez J., Lopez-Arias M., de Nalda R. y Martín M., *Appl Phys A*, **92**, 831, 2008.
- [39] Zeifman M., Garrison B. y Zhigilei L., *Proceedings of the 36th AIAA Thermophysics Conference*, AIAA Paper 2003-3493, 2003.
- [40] Klepeis J., Mailhot C., van Schilfgaarde y Methfessel M., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**, 1463, 1993.
- [41] Ichige K., Matsumoto Y. y Namiki A., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **33**, 820, 1988.
- [42] Perriere J., Boulmer-Leborgne C., Benzerga R. y Tricot S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 7069, 2007.
- [43] Millon E., Perriere J., Defourneau R., Defourneau D., Albert O. y Etchepare J., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **77**, 73, 2003.
- [44] Grojo D., Hermann J. y Perrone A., *J. Appl. Phys.*, **97**, 063306, 2005.
- [45] Amoruso S., Bruzzese R., Pagano C. y Wang X., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **89**, 1017, 2007.
- [46] Miller J., *Laser Ablation: Principles and applications*, Springer-Verlag, 1994.
- [47] Cali C., La Rosa F., Targia G. y Robba D., *J. Appl. Phys.*, **78**, 6265, 1995.
- [48] Matxain J., Fowler J. y Ugalde J., *Phys. Rev. A*, **61**, 053201, 2000.
- [49] Krukeja M., Rohlfing A., Mirsa P., Hillenkamp F. y Dreisewerd K., *Appl. Phys. A*, **78**, 641, 2004.
- [50] Marine W., Patrone L., Luk'yanchuk B. y Sentis M., *Appl. Sur. Sci.*, **154**, 345, 2000.

- [51] Morales A. y Lieber C., *Science*, **279**, 208, 1998.
- [52] López-Arias M., Oujja M., Sanz M., Ganeev R., Boltaev G., Satlikov N., Tugushev R., Usmanov T. y Castillejo M., *J. Appl. Phys.*, **111**, 043111, 2012.
- [53] Sanz M., Castillejo M., Amoruso S., Ausanio G., Bruzzese R. y Wang X., *Appl. Phys. A*, **101**, 639, 2010.
- [54] Ashfold M., Claeysens F., Fuge G. Y Henley J., *Chem.Soc. Rev.*, **33**, 23, 2004.

Capítulo 4 Generación de armónicos en plumas de los semiconductores CdS y ZnS

4.1 Introducción

Este capítulo describe los resultados de una serie de experimentos de generación de armónicos de un haz láser en plasmas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS. Dado que la generación de armónicos es un fenómeno óptico no lineal, comenzaremos este capítulo con una breve introducción a este campo.

4.1.1 Óptica no lineal: Generación de armónicos

La óptica no lineal es el estudio de los fenómenos que tienen lugar como consecuencia de los cambios en las propiedades ópticas de un sistema por la presencia de la luz. Típicamente, solo la luz láser es lo suficientemente intensa como para modificar las propiedades ópticas de un sistema. Suele tomarse como inicio del campo de la óptica no lineal experimental el descubrimiento de la generación del segundo armónico [1] que tuvo lugar poco después del descubrimiento del primer láser [2]. La no linealidad se deriva de que la respuesta del sistema al campo aplicado depende de manera no lineal de la intensidad de dicho campo.

Para entender mejor el concepto de no linealidad, consideraremos cómo depende el momento dipolar por unidad de volumen (o polarización) con la intensidad del campo aplicado $E(t)$. La polarización P , representa el desplazamiento relativo de las cargas positivas y negativas de un sistema como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico, que a su vez está asociado con la inducción de un momento dipolar eléctrico.

En óptica convencional, la polarización inducida depende linealmente de la intensidad del campo aplicado según la ecuación 1:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (1)$$

donde $\chi^{(1)}$ es una constante de proporcionalidad llamada susceptibilidad lineal y ϵ_0 es la permitividad del vacío.

El origen de la **emisión armónica** se entiende a través de la extensión de la ecuación anterior. La generación de armónicos es un proceso no lineal que convierte luz de una determinada frecuencia ω , llamada frecuencia fundamental, en luz de frecuencias que son múltiplos enteros de la frecuencia fundamental, llamados armónicos. En la interacción de un campo láser intenso con un determinado sistema (sólido, líquido, plasma o gas) la radiación incidente puede sufrir un proceso de generación de armónicos. Un ejemplo se puede ver en la Figura 1, donde se ilustra la generación del segundo armónico:

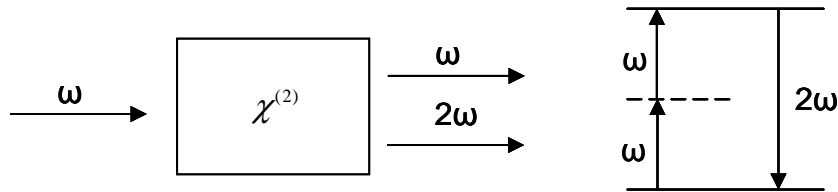


Figura 1 Esquema de la generación del segundo armónico.

Por tanto, en la generación de armónicos, la respuesta del sistema al campo aplicado puede describirse generalizando la ecuación 1 como una serie de potencias de la intensidad del campo [3]:

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \right] \equiv \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (2)$$

donde $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son las susceptibilidades no lineales de segundo y tercer orden respectivamente.

De esta ecuación se deriva que el segundo término, con una susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$, constituye una fuente de frecuencia 2ω ; los armónicos de mayor orden están asociados con los sucesivos términos de la serie. Es importante hacer notar que en medios que poseen simetría de inversión, los armónicos pares se cancelan (en la aproximación dipolar), y solo se observan armónicos impares [3, 4]. En este tipo de sistemas, que corresponden a los estudiados en esta Tesis, los primeros órdenes de armónicos observables son el tercero y el quinto, y en ellos se centrará el trabajo.

En el caso del tercer armónico, la polarización responsable de la generación de luz de frecuencia triple que el haz fundamental viene dada por:

$$\mathbf{P}_{3\omega}^{(3)} = \chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (3)$$

Si consideramos que el campo incidente no pierde intensidad por la conversión de frecuencia, la solución de la ecuación de onda para la amplitud del campo de frecuencia 3ω , para un campo incidente de polarización lineal, viene dado por [5, 6]:

$$[\mathbf{A}_{3\omega}(z)] = -\frac{2\pi\omega_{3\omega}^2}{k_{3\omega}c^2} \chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) \mathbf{x} A_1 A_2 A_3 \exp\left(\frac{i\Delta kz}{2}\right) \mathbf{x} \exp(-\alpha_{3\omega}z) \frac{\sin \frac{\Delta kz}{2}}{\frac{\Delta kz}{2}} z \quad (4)$$

donde el desajuste del vector de onda k entre la onda incidente y el tercer armónico viene dado por:

$$\Delta k = k'_1 + k'_2 + k'_3 - k_{3\omega} + (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_{3\omega}) \quad (5)$$

A partir de la ecuación 4 es claro que para una conversión eficiente de luz al tercer armónico es necesaria una elevada susceptibilidad no lineal de tercer orden, y un correcto ajuste de fase entre la emisión incidente y el nuevo campo generado.

La necesidad del ajuste de fase en este tipo de procesos se deriva de que la señal armónica es la suma coherente de las respuestas al campo eléctrico de todos los emisores en un determinado volumen. Si consideramos dos emisores dentro del haz en un proceso de emisión coherente, cada uno de ellos va a emitir radiación con una fase fija respecto al haz fundamental. La diferencia de fase de los dos emisores va a determinar si su señal se suma constructivamente o destructivamente.

Si consideramos la generación de armónicos por un haz láser continuo colimado en un medio infinitamente largo en una dimensión, el vector de onda del desajuste de las fases viene dado por:

$$\Delta k = k_q - qk_1 \quad (6)$$

donde k_1 y k_q son los vectores de onda de la radiación fundamental y de su armónico de orden q respectivamente.

Si los armónicos se propagan por el medio no lineal a la misma velocidad que el haz fundamental, es decir, $\Delta k = 0$, la señal armónica se sumará coherentemente. Si los armónicos se propagan a una velocidad diferente, darán lugar a interferencias constructivas y destructivas a lo largo del medio, por lo que la señal armónica no será continua. La distancia a la cual se suman constructivamente se llama longitud de coherencia, L_{coh} :

$$L_{coh} = \pi / \Delta k \quad (7)$$

En el caso de interferencias constructivas y destructivas, la señal armónica oscilará entre un valor máximo y cero según una función sen^2 de periodicidad igual a dos veces la longitud de coherencia. Esto sólo se cumple en el caso de haces colimados en, por ejemplo, cristales de segundo armónico.

El proceso de generación de armónicos por un pulso láser focalizado en un medio de longitud finita está afectado por diferentes fases Φ , de las cuales las más importantes son la llamada fase atómica $\Phi_{at,q}^i$ [3], relacionada con la no inmediatez de la respuesta electrónica, y la fase de Gouy, o geométrica, Φ_{Gouy} , que es el cambio de fase que experimenta el frente de onda láser al propagarse a través del foco.

La expresión de la ecuación 4 indica también que, en condiciones de pequeño desajuste de fase, la intensidad de emisión de tercer armónico depende cuadráticamente del producto densidad×longitud del medio, esto es:

$$I_{3\omega} \propto (NL)^2 \quad (8)$$

4.1.2 Armónicos de alto y bajo orden

En los espectros de armónicos existen tres regiones diferenciadas; una primera región de armónicos de bajo orden donde la intensidad de los mismos decae exponencialmente, una segunda región llamada *plateau*, o meseta, donde la intensidad de los armónicos es aproximadamente del mismo orden, y una tercera región que se extiende a partir del *cutoff* donde ya no se observa emisión armónica. Para las longitudes de onda más cortas, la eficiencia de conversión decrece según λ^{-6} .

Hablamos de generación de armónicos de bajo orden si la intensidad del campo aplicado es pequeña en comparación con la energía de enlace de los electrones en la especie generadora; la interacción puede tratarse como una débil perturbación del sistema. En este **régimen perturbativo**, la ionización está dominada por un proceso de ionización multifotónica (no siempre se produce ionización en la generación de bajos armónicos) o de ionización por encima del umbral (ver Figura 2).

Por el contrario, en el caso de armónicos de alto orden, se necesitan campos eléctricos lo suficientemente intensos como para modificar el campo eléctrico del interior de los átomos o las moléculas, es decir, las intensidades del campo son comparables al campo coulombiano que une los electrones más externos al núcleo. Si la intensidad del campo es igual o mayor que la del campo coulombiano que retiene a los electrones externos no se puede hablar de una débil perturbación, sino que se trata de un **régimen no perturbativo** donde los procesos de ionización dominantes son la ionización túnel y la ionización sobre la barrera [7, 8] (ver Figura 2).

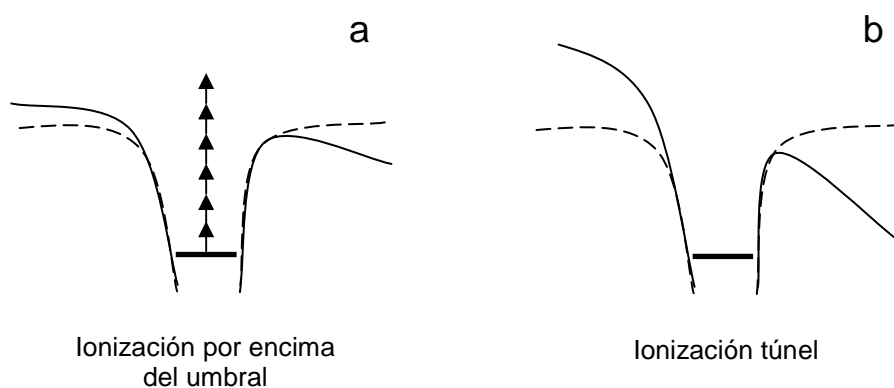


Figura 2 Procesos de ionización inducidos por láser. La línea discontinua representa el potencial atómico en ausencia del campo láser y la línea continua la suma del campo atómico y láser. (a) corresponde a una ionización por encima del umbral que se encuentra dentro del régimen perturbativo, (b) representa una ionización túnel que tiene lugar dentro del régimen no perturbativo.

En el caso que nos ocupa, emplearemos pulsos láser de elevada energía, pero con intensidades moderadas, ya que se trata de pulsos de nanosegundos de duración (pulsos largos, en este contexto). Nos situaremos por tanto en el régimen perturbativo, en que los campos aplicados siempre son muy inferiores a los campos intra-átomo o intra-molécula, y la perturbación de las superficies de energía potencial por el campo aplicado es muy pequeña. En estas condiciones, el espectro de armónicos no posee meseta, y los sucesivos órdenes se emiten con intensidad exponencialmente decreciente con el orden.

4.1.3 Armónicos en plumas de ablación

La generación de armónicos en plumas de ablación [9, 10, 11] es un proceso muy poco estudiado en comparación con la generación de armónicos en medios en fase gas o en superficies [12, 13, 14, 15]. Los estudios de generación de armónicos en plasmas se han centrado principalmente en metales, semiconductores y fullerenos [16]. En la presente tesis mostraremos las numerosas posibilidades que presentan las plumas de ablación de materiales semiconductores como fuente de especies de diferente tamaño [17], y aplicaremos en ellas técnicas de generación de armónicos. Éstas permiten la detección de especies con la única condición de que posean una susceptibilidad no lineal suficientemente elevada, y una densidad suficiente en la región de interacción. Como se verá, una de las conclusiones del presente trabajo es la demostración de la universalidad de la técnica de generación de armónicos para la detección de especies heterogéneas en medios complejos.

La ablación pulsada por láser de muestras sólidas permite producir especies refractarias que no se encuentran fácilmente en fase gas. Las especies atómicas y moleculares (tanto neutras como ionizadas) que posteriormente se expanden en la pluma pueden ser utilizadas como medio para la generación de armónicos. Estas especies presentan un amplio rango de propiedades físicas que no se encuentran fácilmente en fase gas (diferentes potenciales de ionización, polarizabilidades, resonancias intermedias y en el caso de las moléculas, diferentes geometrías), que tienen la capacidad de proporcionar radiación coherente de onda corta. La Figura 3 muestra una representación de una pluma de ablación donde se muestran las diferentes poblaciones presentes en la misma:

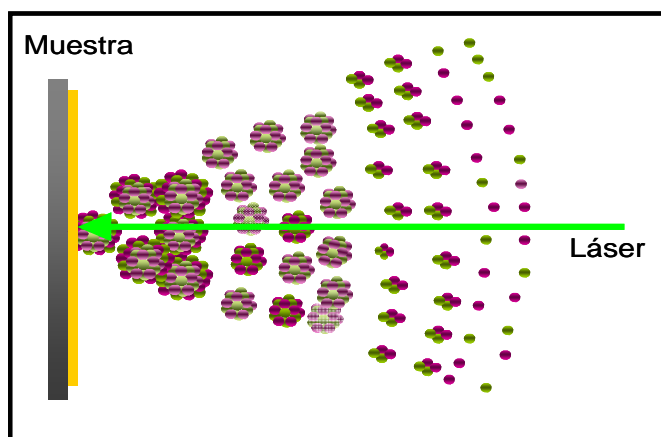


Figura 3 Esquema de la pluma de ablación donde se representan las poblaciones de diferentes tamaños que la forman.

La generación de armónicos en plumas de ablación presenta ciertas ventajas frente a otros medios generadores. La ablación láser permite generar plasmas con un bajo grado de excitación y débilmente ionizados, condiciones estas en las que los procesos limitantes como la reabsorción de los armónicos, la alta concentración de electrones libres que afectan al ajuste de fase y el *self defocusing* (auto-desenfoco) tienen un efecto menor consiguiéndose así una mayor eficiencia del proceso. Mediante la optimización de las condiciones en las que se genera el plasma (la longitud de onda, la energía y la duración del pulso, etc.) es posible aumentar la eficiencia, así como la energía del *cutoff* [18]. Además, la posibilidad de controlar el retraso entre el pulso láser de ablación que genera la pluma y el segundo láser que incide sobre la pluma para generar armónicos, hace que en función de dicho retraso se puedan obtener medios con diferente densidad, temperatura y carga. Variando la geometría de focalización del láser de ablación se puede obtener un medio espacialmente localizado que controle el ajuste de fase.

La influencia de la **temperatura y densidad** del plasma es de gran importancia en la generación de armónicos en plumas de ablación. Experimentos sobre la generación de armónicos en un plasma de aluminio de baja temperatura [19] demostraron que éste es un medio eficaz para la conversión eficiente de radiación coherente infrarroja (1054 nm) en radiación ultravioleta (351 nm) y visible. El tercer armónico, que se mostró como el armónico más intenso, es apreciable tras un cierto retraso, necesario para el crecimiento de la pluma, entre el pulso generador del plasma y el pulso de prueba.

La posibilidad de mejorar la eficiencia de generación de los armónicos en gases utilizando las **resonancias** iónicas y atómicas [20, 21] ha sido estudiada teóricamente. Aunque todavía es difícil pensar en la generación de un solo armónico de intensidad considerable, el estudio de estas resonancias permite obtener una alta eficiencia de generación de un determinado armónico en relación a los armónicos vecinos. Ganeev y colaboradores [22] demostraron un aumento de la eficiencia de la generación del armónico número 13 de un láser de Ti:Za en un plasma de In poco excitado atribuido a múltiples colisiones de los electrones con origen en la resonancia multifotónica del ion In. Mediante el ajuste de la longitud de onda del armónico al de una transición iónica con una alta fuerza del oscilador, es posible aumentar drásticamente su intensidad. También Ganeev y colaboradores [16] investigaron el aumento de la eficiencia de generación de ciertos armónicos en plasmas ricos en indio (In, InSb, InP e InGaP) con pulsos de femtosegundos. Observaron que era posible aumentar la eficiencia de los armónicos número 13 y 21 comparado con los armónicos de alrededor en un factor de

200 y 10 respectivamente mediante la variación del chirp del láser de prueba. En esta ocasión ajustaron la longitud de onda del armónico al de las transiciones iónicas mediante la variación del chirp de la radiación fundamental.

Existen menos estudios sobre la generación de armónicos en nanopartículas, pero han demostrado ser un medio eficiente para su generación. Singhal y colaboradores [23] estudiaron la generación de altos armónicos en nanopartículas de Ag producidas *in situ* en la ablación de una muestra sólida y nanopartículas depositadas sobre un sustrato en comparación con la generación de altos armónicos en un plasma donde sólo había átomos de Ag. Las características espectrales de los armónicos generados en las nanopartículas producidas *in situ* coinciden con las de los armónicos generados en nanopartículas depositadas, lo que indica que en el plasma la generación de armónicos se debe a las nanopartículas. Las condiciones para la producción de nanopartículas en el plasma contrastan con las condiciones para generar armónicos donde se emplean bajas intensidades de ablación para que el plasma contenga principalmente iones monocargados y evitar así una alta densidad de electrones libres que provoquen el desajuste de fase. Sin embargo en un plasma con nanopartículas este efecto de desajuste de fase se ve compensado por la alta respuesta no lineal de las nanopartículas. La generación de armónicos en plasmas que contienen nanopartículas comparada con plasmas que solo contienen átomos de Ag, mostró una mayor eficiencia.

En la referencia [24] Ganeev y colaboradores estudiaron las propiedades ópticas no lineales de nanopartículas de Au, Pt, Pd y Ru en suspensión. Investigaron la dependencia en la eficiencia de la generación de armónicos con diferentes propiedades como el tamaño de las nanopartículas, donde observaron que el aumento del tamaño de los agregados puede dar lugar a mecanismos que disminuyan la eficiencia de generación (el uso únicamente de átomos superficiales, la reabsorción de los armónicos y la reabsorción de electrones del interior de los agregados). Obtuvieron mayores eficiencias (entre 2 y 6 veces dependiendo del armónico) en la generación de armónicos en las suspensiones de nanopartículas en comparación con plasmas compuestos por partículas multiatómicas.

Quisiéramos hacer una distinción en cuanto a la utilidad de los experimentos de generación de armónicos en distintos tipos de plasmas. Por un lado, para plasmas composicionalmente sencillos, el comportamiento no lineal de ciertas especies puede ser estudiado una vez que se ha establecido que las especies deseadas son las

principales emisoras de armónicos [18, 25]. Para este propósito, es importante poseer un diagnóstico externo de la presencia de las especies que pueden ser asociadas con la emisión de armónicos. Este enfoque fue utilizado con éxito en la referencia [26] de nuestro grupo de investigación, donde se estudió la emisión armónica en la molécula de CaF formada en la ablación de cristales de CaF₂. En este estudio, la presencia de CaF fue monitorizada independientemente a través de la fluorescencia inducida por láser (LIF). Las alternativas a LIF incluyen la espectrometría de masas o, como se hace en la referencia [27] para la emisión armónica de nanopartículas, la inspección del material ablacionado depositado sobre un sustrato.

En muchos casos los plasmas de ablación son composicionalmente complejos, y el estudio del comportamiento no lineal de ciertas especies solo puede realizarse bajo determinadas condiciones, es decir, o la especie en estudio es la principal o única emisora, o la discriminación es posible a través del diferente comportamiento espacio-temporal de las componentes en el plasma.

Sin embargo, en el análisis de plasmas complejos, dado que virtualmente todas las especies pueden emitir radiación armónica cuando son sometidas a un pulso láser intenso, la generación de armónicos puede ser concebida como una herramienta para el diagnóstico de plasmas, especialmente cuando se lleva a cabo en configuraciones que permiten la exploración espacio temporal de diferentes regiones del plasma. Aunque menos específico, la generación de armónicos es altamente versátil, y no posee limitaciones como el rango de masas, espectral, etc., presentes en otras técnicas.

Los plasmas de ablación de semiconductores II–VI constituyen un excelente ejemplo de entornos complejos. Diferentes técnicas (principalmente la espectroscopia de emisión óptica y la espectrometría de masas por tiempo de vuelo) han establecido la presencia de átomos neutros e ionizados, moléculas pequeñas y un amplio rango de agregados de tamaño medio [28, 29, 30, 31, 32, 33]. En el plasma también se encuentran agregados de mayor tamaño con diámetros de unas pocas decenas de nanómetros, que han sido observados en depósitos fabricados por deposición por láser pulsado [33, 34]. Estudios precedentes muestran los resultados obtenidos en la generación de armónicos en plasmas formados en la superficie de semiconductores [16, 35, 36], donde Ganeev y colaboradores estudiaron la generación de armónicos de alto orden en plasmas de InSb, InGaP, InP and GaAs, y observaron evidencias de emisiones por parte de especies moleculares en vez de atómicas.

4.2 Resultados

Como ya hemos indicado, la ablación láser puede dar lugar a la presencia de especies como átomos, radicales, moléculas, agregados o nanopartículas en la pluma en fase gas, con densidades relativamente elevadas en las proximidades de la superficie. Este complejo medio puede emplearse como generador de armónicos por irradiación con un láser intenso, y presenta una respuesta óptica no lineal global que puede estudiarse a través de la medida de las intensidades de los armónicos generados. Como argumentaremos más adelante, la medida de los armónicos puede emplearse en ciertas condiciones como diagnóstico de las especies presentes en la pluma o plasma de ablación. En este capítulo se presenta un estudio de las características del tercer y quinto armónico de pulsos láser en la región infrarroja generados en las plumas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS, con especial énfasis en su comportamiento espacio-temporal.

Estos experimentos se han realizado según el esquema que se muestra en la sección 2.2 del Capítulo 2. En resumen, se empleó el segundo o cuarto armónico de un láser Nd:YAG (lo llamaremos en lo sucesivo "láser de ablación") para realizar la ablación de los semiconductores CdS y ZnS en una cámara de vacío, y el haz fundamental de otro sistema Nd:YAG a 1064 nm como haz fundamental de generación de armónicos. Este haz se propaga en dirección perpendicular al de ablación, paralelamente a la superficie de la muestra, y lo llamaremos "láser de prueba". Los armónicos generados, junto con las emisiones espontáneas de especies electrónicamente excitadas, se detectan con un sistema de monocromador más ICCD. Los detalles del funcionamiento de los equipos, las geometrías focales de los láseres, la sincronización y la adquisición de datos se detallan en el Capítulo 2.

Hay que hacer notar que en los experimentos de análisis espacio-temporal, la puerta del detector estaba abierta únicamente durante 100 ns, coincidentes con la llegada del láser de prueba. Las fluencias de ablación máximas empleadas para el UV fueron de 5 J/cm², y en el caso de la ablación visible, de 2 J/cm².

4.2.1 Identificación de la naturaleza de los armónicos emitidos

El primer análisis realizado tanto para el tercer como para el quinto armónico fue la confirmación de la naturaleza de las emisiones detectadas a 213 nm y 355 nm como

armónicos del haz láser fundamental empleado. Para ello se registraron espectros de emisión óptica de las plumas de ambos materiales en presencia y ausencia del láser de prueba. Además de las emisiones correspondientes a los armónicos, se detectaron emisiones espontáneas correspondientes a transiciones de especies neutras e iónicas, que aparecen en el rango espectral estudiado.

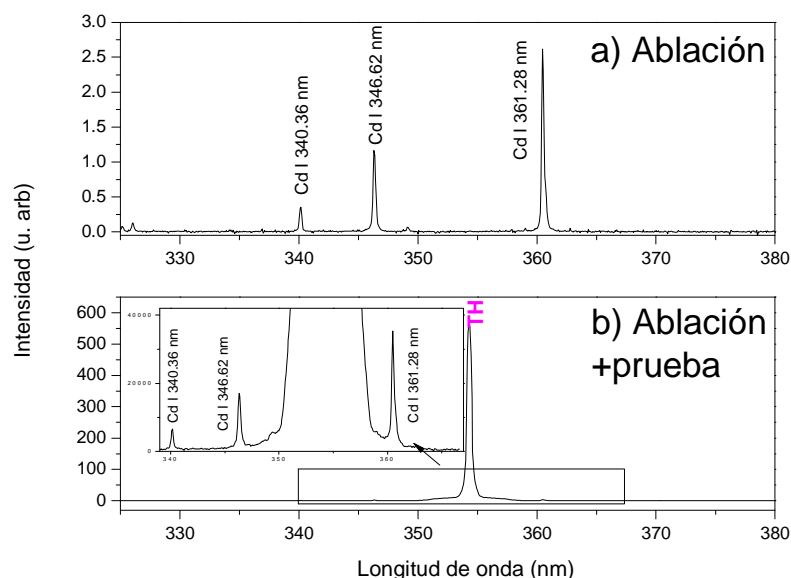


Figura 4 Espectros de emisión óptica de CdS ablacionado a 532 nm, recogidos a) solo con el láser de ablación, y b) con láser de ablación y prueba retrasados uno respecto al otro 500 ns. La distancia entre el láser de prueba y la superficie de la muestra es de 0.6 mm y la energía de ablación, de 0.8 mJ. En el panel b), la intensidad del tercer armónico es muy alta comparada con la de las emisiones por lo que éstas se muestran en la gráfica insertada en b).

En la Figura 4 se muestra un espectro de CdS donde se observa que la emisión correspondiente al tercer armónico solo aparece en presencia del láser de prueba, mientras que las otras tres emisiones espontáneas correspondientes al átomo de Cd neutro (Cd I 340.36 nm, Cd I 346.62 nm y Cd I 361.28 nm) están presentes en ambos casos. En el caso del experimento con dos láseres (panel b) se ha elegido una situación en la que el tercer armónico domina claramente, en cuanto a intensidad efectiva de señal, sobre las emisiones espontáneas. Hay que notar, sin embargo, que no pueden extraerse conclusiones cuantitativas de la comparación entre las intensidades de los armónicos y las emisiones espontáneas, por su muy diferente carácter angular de emisión.

En el caso análogo de ZnS se detectaron en el mismo rango tres emisiones espontáneas correspondientes a tres transiciones del átomo de Zn neutro (Zn I 328.23

nm, Zn I 330.25 nm y Zn I 334.50 nm) y se comprobó que el tercer armónico solo aparecía en presencia del láser de prueba (ver Figura 5).

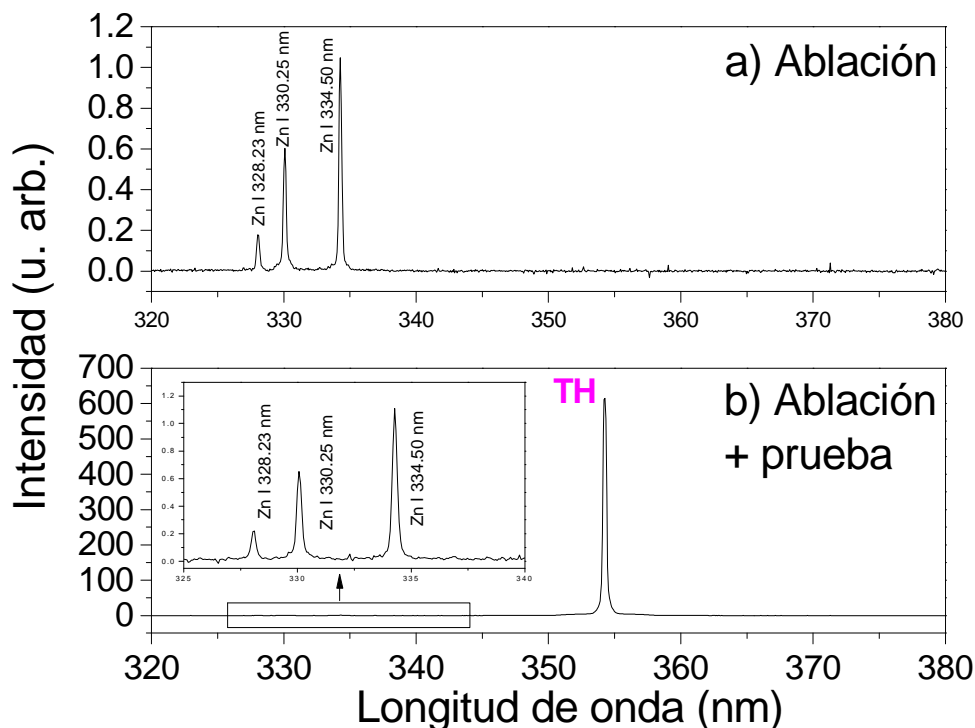


Figura 5 Espectros de emisión óptica de ZnS ablacionado a 532 nm, a) solo con el láser de ablación y b) con láser de ablación y prueba retrasados uno respecto al otro 500 ns. La distancia entre el láser de prueba y la superficie de la muestra es de 0.6 mm y la energía de ablación, de 0.8 mJ. En el panel b) la intensidad del tercer armónico es muy alta comparada con la de las emisiones, por lo que éstas se muestran en la gráfica insertada en b).

Junto con esta emisión localizada a 355 nm (tercer armónico), se detectó otra, a 213 nm, asignable al quinto armónico del haz fundamental. Con el fin de probar su naturaleza, se registraron espectros de emisión en presencia y ausencia del láser de prueba. En este caso, el quinto armónico fue examinado a través de la detección de su segundo orden de difracción (equivalente a la detección en primer orden a 426 nm). En la Figura 6 se presentan los espectros en presencia y ausencia del láser de prueba para CdS, donde se puede observar el segundo orden del quinto armónico en presencia del láser de prueba y de la emisión espontánea de la especie iónica Cd II, a 428.50 nm, en ambos casos. Para ZnS se observó asimismo la emisión de quinto armónico, que no se muestra aquí por brevedad.

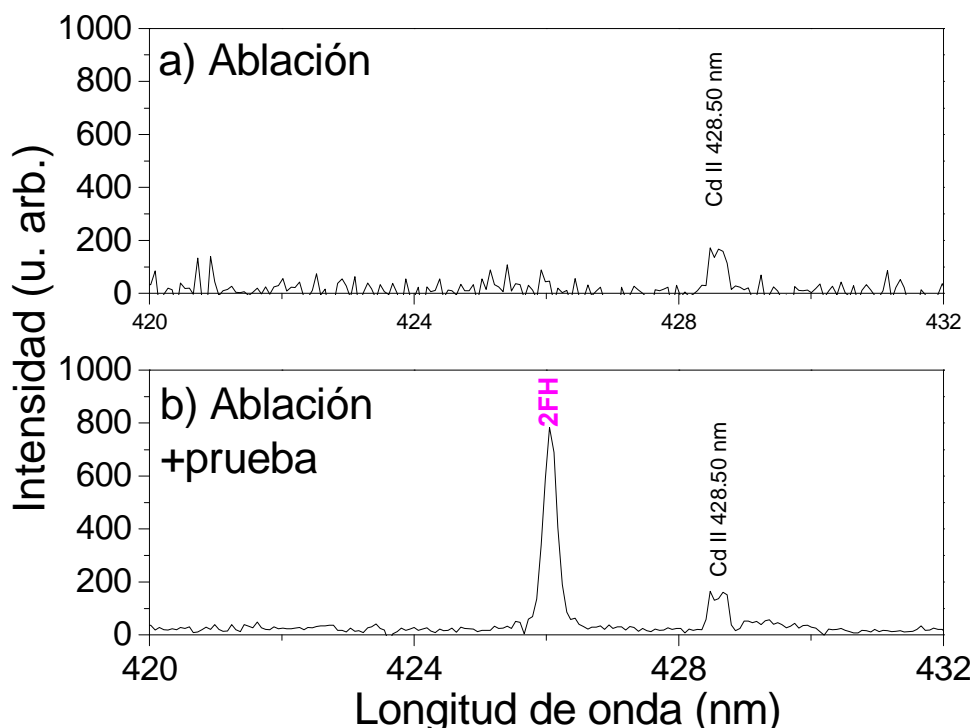


Figura 6 Espectros de emisión óptica de CdS ablacionado a 532 nm, tomados a) solo con el láser de ablación, y b) con el láser de ablación y prueba, a un retraso entre ellos de 500 ns, una distancia entre el láser de prueba y la superficie de la muestra de 0.6 mm y una energía de ablación de 0.8 mJ.

Existe evidencia adicional sobre el hecho de que estas emisiones a 355 y 213 nm corresponden, respectivamente, a la generación del tercer y quinto armónico de la radiación fundamental en los plasmas de semiconductores estudiados. Mostraremos a continuación dos aspectos de esta evidencia, relacionada con dos observables: anchuras de línea y comportamiento frente a la intensidad del láser de prueba.

Durante el estudio aquí presentado, se observó un ensanchamiento espectral considerable de las emisiones espontáneas para retrasos cortos entre el láser de ablación y el de prueba. Este efecto puede verse gráficamente en la Figura 7, donde se observa que en el panel a), correspondiente a un retraso de 50 ns, se detectan cuatro emisiones notablemente ensanchadas, de perfil aproximadamente lorentziano. Estas emisiones espontáneas detectadas corresponden a Cd neutro, marcadas del (1) al (4) en la Figura 7, que pueden ser asignadas a las transiciones de Cd I (1) $7s\ ^3S_1 \rightarrow 5p\ ^3P_2$, $5p\ ^3P_1 \rightarrow 5s^2\ ^1S_0$, (2) $5d\ ^3D_1 \rightarrow 5p\ ^3P_0$, (3) $5d\ ^3D_{1,2} \rightarrow 5p\ ^3P_1$ y (4) $5d\ ^3D_{1,2,3} \rightarrow 5p\ ^3P_2$ [37]. A juzgar por los resultados obtenidos, estas emisiones parecen estar afectadas por un ensanchamiento Stark debido a la elevada densidad electrónica a retrasos cortos. No es posible obtener información cuantitativa de esta densidad, ya

que la detección de las emisiones corresponde espacialmente al total de la pluma, al no realizarse selección espacial alguna. Frente al comportamiento observado de las emisiones espontáneas, el tercer armónico a 355 nm, que alcanza una intensidad máxima alrededor de los 250 ns de retraso, no se ve afectado en ningún caso por ensanchamiento Stark a retrasos cortos, presentando en todos los casos la misma anchura espectral.

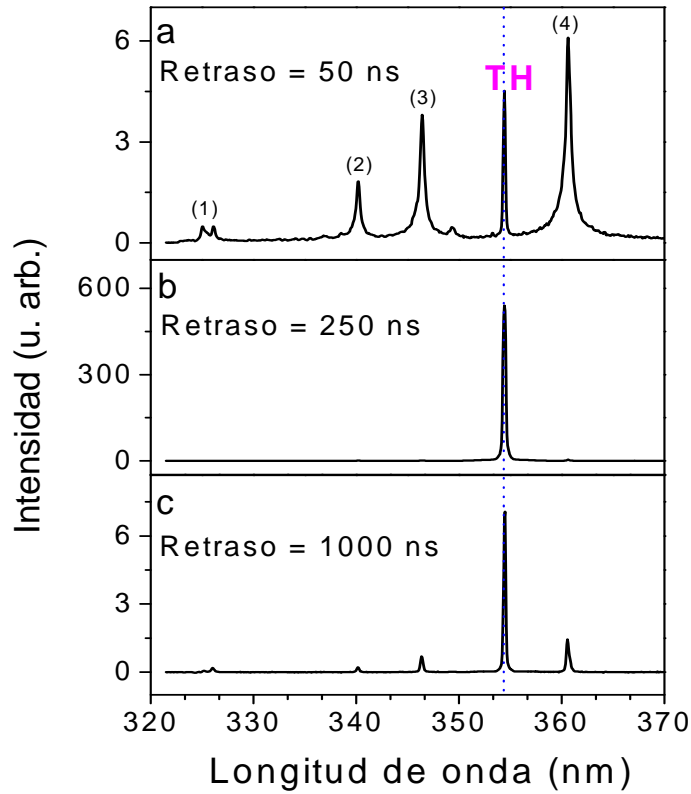


Figura 7 Emisiones espontáneas ((1)-(4)) en el rango espectral de 320 a 370 nm de una pluma de CdS generada a 266 nm con una energía de 5 mJ de ablación, junto con el tercer armónico del láser de prueba (TH, 355 nm) que se propaga a través de la pluma a una distancia de 1.0 mm de la superficie de la muestra. Los paneles (a), (b) y (c) corresponden a retrasos de 50, 250 y 1000 ns, respectivamente, entre la ablación y la llegada del láser de prueba. Aunque las unidades de intensidad son arbitrarias, las intensidades relativas en los tres paneles son comparables. Nótese el ensanchamiento espectral de las emisiones espontáneas, ausente en el tercer armónico, para retrasos cortos entre los pulsos (panel a). Ver texto para las asignaciones de las emisiones (1)-(4).

La generación de tercer y quinto armónico son procesos no lineales de tercer y quinto orden respectivamente que, en régimen de intensidades moderadas, deben mostrar una dependencia cúbica y a la quinta potencia frente a la energía del láser de prueba. Esta dependencia es una prueba inequívoca de la naturaleza armónica de la emisión e indica que son emitidos como consecuencia de procesos ópticos no lineales

característicos de regiones de intensidad en las que la teoría de perturbaciones es válida, y no existen fenómenos de saturación importantes. La Figura 8 muestra las medidas del tercer armónico en plumas de CdS y ZnS generadas por ablación en el UV. Las pendientes obtenidas en las gráficas log-log son compatibles con un valor de 3, esperado para el comportamiento del tercer armónico en un régimen perturbativo.

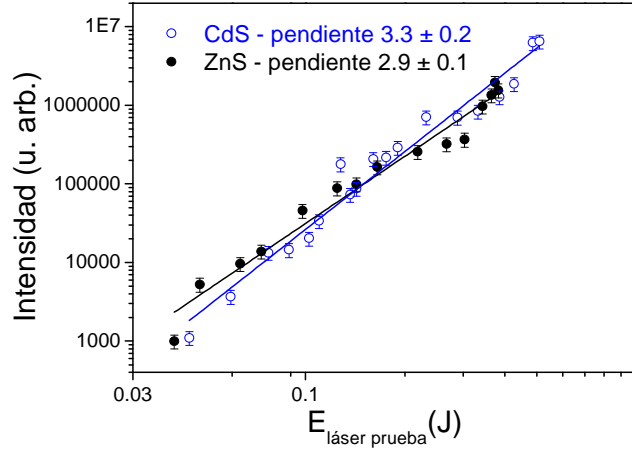


Figura 8 Gráfica log-log de la intensidad del tercer armónico (355 nm) en función de la energía por pulso del láser de prueba, para la ablación UV de CdS (círculos abiertos) y una muestra de ZnS (círculos sólidos). La pendiente es compatible con una dependencia cúbica en ambos casos. La energía de ablación empleada es de 4 mJ.

En la Figura 9 se muestra un ejemplo del comportamiento del quinto armónico en función de la energía de prueba para la ablación visible de CdS:

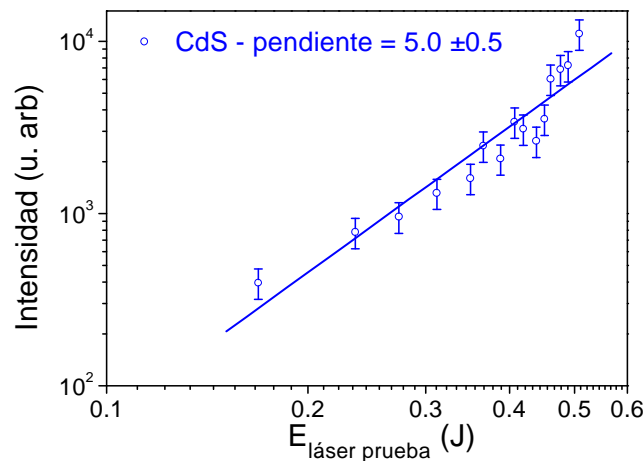


Figura 9 Gráfica log-log de la intensidad del quinto armónico (213 nm) en función de la energía por pulso del láser de prueba, para la ablación a 532 nm de una muestra de CdS. La pendiente es compatible con una dependencia a la quinta potencia. La distancia entre el láser de prueba y la superficie de la muestra es de 0.6 mm, la energía de ablación empleada es de 0.8 mJ y el retraso entre la ablación y la prueba es de 500 ns.

En el caso del quinto armónico, la representación log-log de la intensidad del mismo frente a la energía del láser de prueba mostró una pendiente igual a cinco.

4.2.2 Estudio espacio-temporal

Como se verá más adelante, en este estudio ha resultado clave contar con la posibilidad de rastrear diferentes regiones tanto temporales como espaciales de la pluma de ablación con el láser de prueba, ya que esto nos ha permitido separar las emisiones de armónicos de partículas de distinto tipo presentes en la misma. De aquí en adelante, los estudios realizados se han centrado únicamente en el análisis de la emisión del tercer armónico.

En una primera fase se llevó a cabo un estudio espacial de la evolución de la emisión de armónicos a medida que nos alejamos de la superficie de la muestra en la dirección de propagación de la pluma (llamaremos a este estudio "x-scan"). Para cada distancia se optimizó el retraso entre ambos láseres para el cual la intensidad del armónico era máxima. En la Figura 10 se muestra la dependencia de la señal del tercer armónico de CdS en función de la distancia entre la superficie de la muestra y el haz láser de prueba. Asumiendo que existen las condiciones de ajuste de fase, la dependencia de la señal armónica con la distancia a la muestra viene determinada por el producto $d^2 L_p^2$, donde d es la densidad y L_p es la longitud del medio no lineal [38]. En una emisión isotrópica de especies desde una superficie, d varía según x^{-2} . Puesto que se espera que L_p sea proporcional a r , la señal armónica debería ser compatible con una dependencia de x^2 .

Los datos fueron ajustados a una función $y = \alpha/r^n$, donde r es la distancia entre la muestra y el haz láser de prueba. Tras probar diferentes valores de n , el mejor ajuste se obtuvo para $n = 4$ (ver Figura 10).

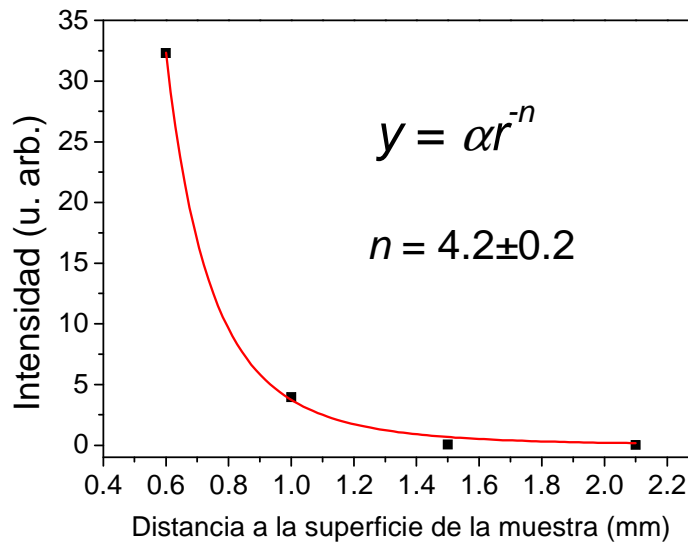


Figura 10 Dependencia del tercer armónico de CdS ablacionado a 266 nm en función de la distancia entre la superficie de la muestra y el haz láser de prueba. La energía de ablación fue de 4 mJ, la de prueba de 500 mJ.

En nuestro caso no se observa una dependencia de la señal armónica con x^2 sino con x^4 ; esta caída más rápida de la señal armónica está probablemente relacionada con la distribución de energías cinéticas de las especies emisoras, que de forma efectiva producen una menor densidad local a mayores distancias.

Mostraremos a continuación el comportamiento del tercer armónico con respecto al retraso entre la ablación y la prueba a diferentes distancias entre el láser de prueba y la superficie de la muestra, tanto en ablación ultravioleta como visible. Como se verá, el estudio temporal de las emisiones reveló la existencia de al menos dos contribuciones temporales a todas las distancias para los dos materiales y tanto en ablación visible como ultravioleta. En la **ablación a 266 nm** de CdS se observaron dos contribuciones temporales en el comportamiento del tercer armónico, la contribución más intensa a distancias cortas corresponde a retrasos pequeños, y la menos intensa se extiende temporalmente hasta los 2 -4 μ s. Este comportamiento es indicativo de la presencia de dos componentes diferentes en la pluma (tanto composicionalmente como en términos de energía cinética) capaces de generar tercer armónico. En la Figura 11 se muestra el comportamiento del tercer armónico a cuatro distancias respecto a la superficie de la muestra (0.6, 1.0, 1.5 y 2.5 mm); se observa cómo aparecen dos componentes, una que maximiza a retrasos en torno a los 250 ns y otra

que aparece a partir de los 500 ns aproximadamente. Las curvas se han normalizado para una mejor comparación.

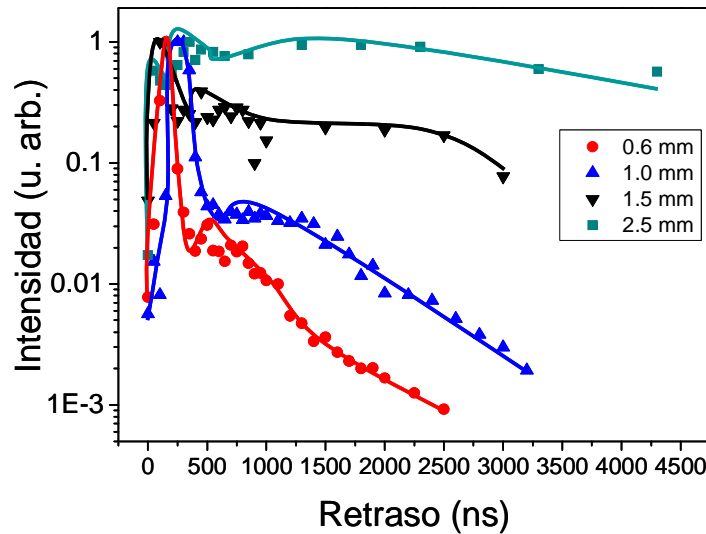


Figura 11 Tercer armónico del láser de prueba IR en un plasma de ablación de CdS inducido por láser a 266nm, en función del retraso entre la ablación y la llegada del láser de prueba, para cuatro distancias diferentes a la superficie de la muestra. La intensidad del tercer armónico se representa en escala logarítmica para que sea más fácil su visualización, y se han normalizado las gráficas para permitir comparaciones. Las energías de ablación y prueba fueron de 4 mJ y 500 mJ por pulso, respectivamente. Las líneas sirven como guía visual.

Se observa que al aumentar la distancia entre el láser de prueba y la superficie de la muestra, la importancia relativa de la segunda componente respecto a la primera aumenta notablemente. Esto puede ser indicativo de la existencia de procesos de agregación en la pluma que den lugar a la formación de especies más pesadas que formen parte de la componente más lenta. Además parece sugerir que la segunda componente, más lenta, presenta una menor divergencia a partir de la región focal, manteniendo densidades relativamente elevadas al aumentar la distancia.

Para una mejor visualización del comportamiento temporal del tercer armónico se construyeron mapas de intensidades. En la Figura 12 se muestra un mapa de la evolución de la intensidad del tercer armónico y de las emisiones espontáneas en función del retraso para CdS ablacionado a 266 nm a una distancia de 1.0 mm.

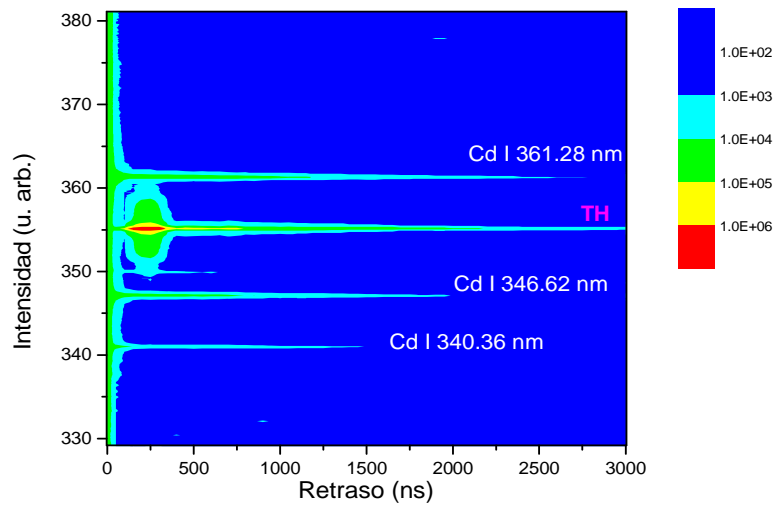


Figura 12 Tercer armónico y emisiones espontáneas del átomo de Cd excitado, en una pluma de CdS en función del retraso en la ablación a 266 nm, para una distancia entre la superficie de la muestra y el láser de prueba de 1.0 mm.

En el mapa de la Figura 13 se puede observar el comportamiento del tercer armónico en CdS bajo irradiación a 266 nm junto con las emisiones de Cd I a 361.28, 346.62 y 340.36 nm. El armónico presenta una intensidad menor que las emisiones a retrasos cortos, sin embargo ya alrededor de los 100 ns comienza a predominar sobre las emisiones. El tiempo de vida del armónico es muy superior al de las emisiones, observándose hasta retrasos superiores a los 3000 ns. La primera componente maximiza alrededor de los 250 ns, mientras que la segunda aparece a los 500 ns y maximiza entre los 1000 y los 1500 ns. Es importante hacer notar de nuevo que la comparación con las emisiones espontáneas no es directa, ya que en estas últimas no realizamos ninguna selección espacial en detección.

El caso de las plumas de ablación de ZnS generadas a 266 nm presenta similitudes pero también diferencias respecto a CdS. La presencia de dos componentes o poblaciones que maximizan a 150 y 800 ns, es clara a 0.6 mm, pero a 1.0 mm ya no es distinguible, posiblemente por el descenso relativo en el nivel de señal de la primera componente. La Figura 13 muestra las medidas correspondientes al tercer armónico en función del retraso ablación-prueba, tomadas a distancias a la superficie de la muestra de 0.6, 1.0 y 1.5 mm. Los resultados muestran que en ZnS la importancia relativa de la primera componente respecto a la segunda es menor que para CdS.

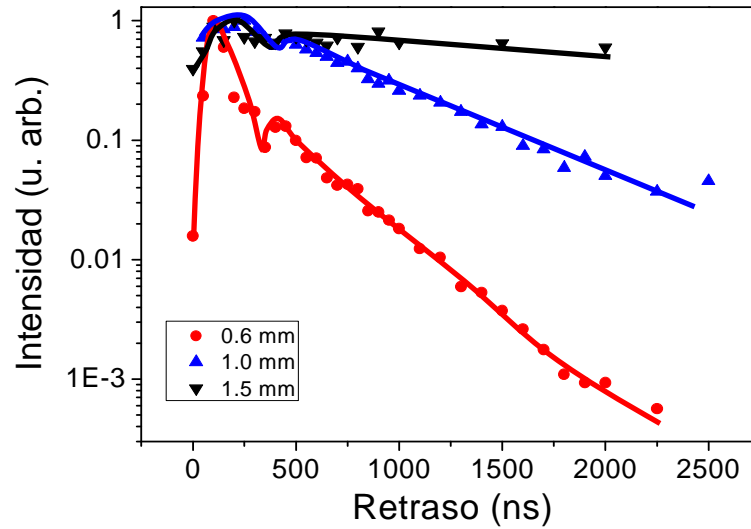


Figura 13 Tercer armónico del láser de prueba en un plasma de ablación de ZnS inducido por láser a 266 nm, en función del retraso entre la ablación y la propagación del láser de prueba, y para tres distancias diferentes a la superficie de la muestra. La intensidad del tercer armónico se representa en escala logarítmica para una mejor visualización, y las gráficas se han normalizado para facilitar la comparación. La energía de ablación empleada fue de 4 mJ y la de prueba de 500 mJ. Las líneas son una guía visual.

Con el fin de obtener información sobre la distribución angular y la variación de la densidad de estas dos componentes de la pluma se realizaron una serie de medidas para sondear la pluma en el eje z, es decir, medidas de la intensidad del tercer armónico en función de la posición del foco del láser de prueba con respecto al eje central de la pluma. Estos barridos, que llamaremos "z-scan", se realizaron a un retraso correspondiente al máximo de intensidad de cada componente. Bajo todas las condiciones, se encontró un solo máximo que corresponde a la focalización del láser de prueba en el centro del plasma (cuando el centro de la pluma y el foco del haz láser coinciden se le asigna el valor 0 mm a la distancia entre ambos). Las dependencias fueron ajustadas a una función gaussiana de la que se extrajo el valor de la anchura a media altura o *FWHM* (ver Tabla 1 más adelante).

En la Figura 14 se presentan los z-scan del tercer armónico del láser de prueba en la ablación de CdS a 266 nm. Los datos están tomados a un retraso de 150 ns (panel a) y 800 ns (panel b), que corresponden a los máximos de la primera y la segunda componente, respectivamente.

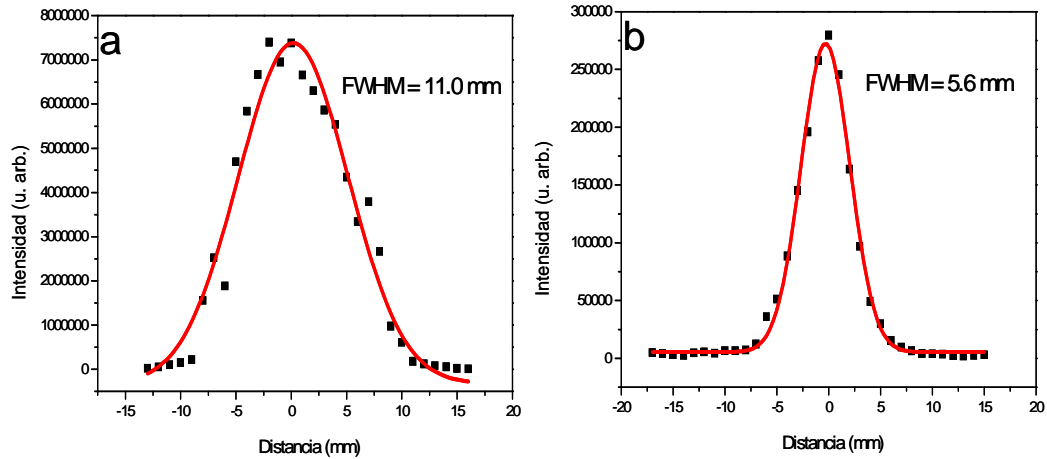


Figura 14 Z-scan del tercer armónico del láser de prueba en un plasma de ablación de CdS inducido por láser a 266 nm para una distancia entre la superficie de la muestra y el láser de prueba de 0.6 mm. El retraso entre ambos láseres es de (a) 150 ns y (b) 800 ns.

En el caso de ZnS las medidas ofrecen unos resultados análogos que se muestran en la Figura 15. Las dos componentes se pueden diferenciar temporalmente a través de su emisión de tercer armónico a una distancia de 0.6 mm y poseen un comportamiento diferente en el rastreo del eje z. Para distancias de 0.6 mm, al igual que ocurre para CdS, la primera componente presenta una *FWHM* mayor, lo que es indicativo de una distribución angular más ancha que la de la segunda componente. A distancias de 1.0 mm, se encontró que a ambos retrasos, largos y cortos, la distribución presenta una anchura similar a lo largo de la dirección del eje z, lo cual sugiere que las dos componentes han perdido definición a esta distancia.

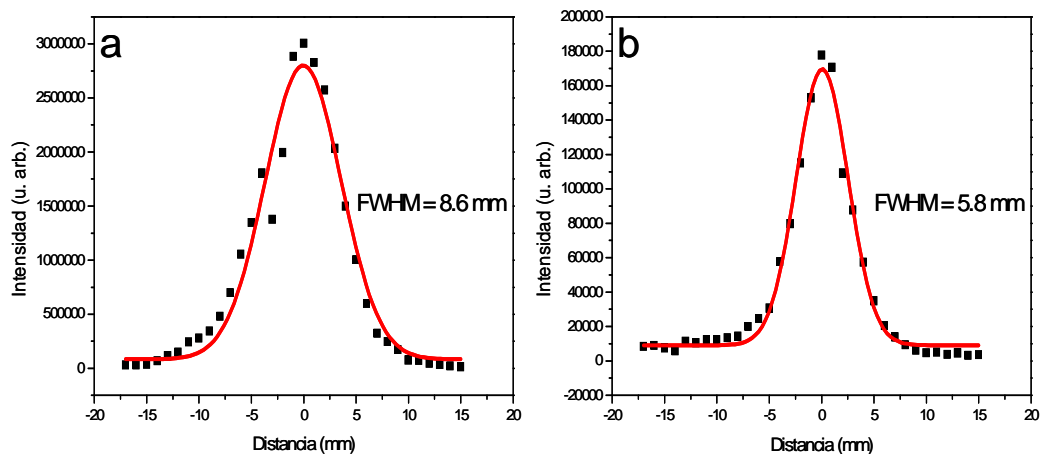


Figura 15 Z-scan del tercer armónico del láser de prueba en un plasma de ablación de ZnS inducido por láser a 266 nm para una distancia entre a la superficie de la muestra y el láser de prueba de 0.6 mm. El retraso entre ambos láseres es de (a) 150 ns y (b) 800 ns.

La Tabla 1 muestra los valores de las anchuras a media altura obtenidos para CdS y ZnS:

	0.6 mm, 150 ns	0.6 mm, 800 ns	1.0 mm, 250 ns	1.0 mm, 900 ns
CdS, 266 nm	11	5.6	13	
ZnS, 266 nm	8.6	5.8	5.4	6.7

Tabla 1 Anchura a media altura de la emisión de la generación de tercer armónico en función de la posición del foco del láser IR de prueba con respecto al centro del plasma de ablación en la dirección de la propagación del láser.

Los resultados muestran que, para ambos materiales, CdS y ZnS, y con ablación ultravioleta, se obtienen valores mayores para las anchuras a media altura en el z-scan de la primera componente que para la segunda (ver Tabla 1). Esto indica que la primera componente, o componente rápida, es espacialmente más ancha sobre el plano perpendicular a la normal a la superficie, lo que revela que es emitida en una distribución angularmente ancha y causa una rápida desaparición de la señal a medida que se aumenta la distancia a la superficie de la muestra, como podría observarse en los análisis temporales sobre el eje central (Figuras 11 y 13). La segunda componente, o componente lenta, sin embargo, es mucho más direccional (ver Figura 3).

En la **ablación a 532 nm**, el comportamiento espaciotemporal de la emisión de armónicos presenta diferencias respecto a la ablación UV. En CdS, las dos componentes aparecen con máximos alrededor de los 200 ns y los 800 ns para una distancia de 1.0 mm y se comportan de manera similar a la ablación a 266 nm con respecto a la distancia a la muestra, es decir, se encuentran retrasos mayores para distancias mayores, y relaciones componente lenta/componente rápida más altas para distancias mayores (ver Figura 16). Se observa que para la distancia más corta estudiada, 0.6 mm, las dos componentes no se logran resolver. A distancias a partir de 1.0 mm estas dos componentes se encuentran diferenciadas. Es de especial relevancia que, en relación con los resultados mostrados en la Figura 11, relativos a la ablación ultravioleta, en el presente caso de la ablación visible, ilustrado en la Figura 16, la relación de intensidades componente lenta / componente rápida aumenta considerablemente.

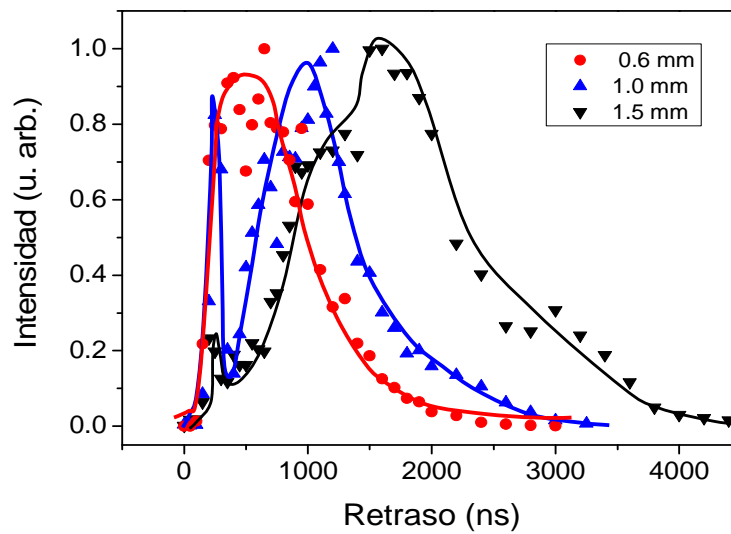


Figura 16 Tercer armónico del láser de prueba en un plasma de ablación de CdS inducido a 532 nm (2.4 mJ), en función del retraso entre la ablación y el pulso láser de prueba, para tres distancias diferentes a la superficie de la muestra. El eje y está en escala lineal para una mejor comparación de las componentes.

Además del cambio en las intensidades relativas de las componentes en función de la distancia a la superficie, puede verse que al aumentar la distancia a la superficie de la muestra los máximos de las dos componentes sufren un desplazamiento hacia retrasos mayores, si bien este desplazamiento es más notable en el caso de la segunda componente. Se elaboraron los mapas de intensidades del comportamiento temporal del tercer armónico a las diferentes distancias. En la Figura 17 se muestra un mapa de la evolución de la intensidad del armónico y de las emisiones espontáneas en función del retraso para CdS ablacionado a 532 nm a una distancia de 1.5 mm.

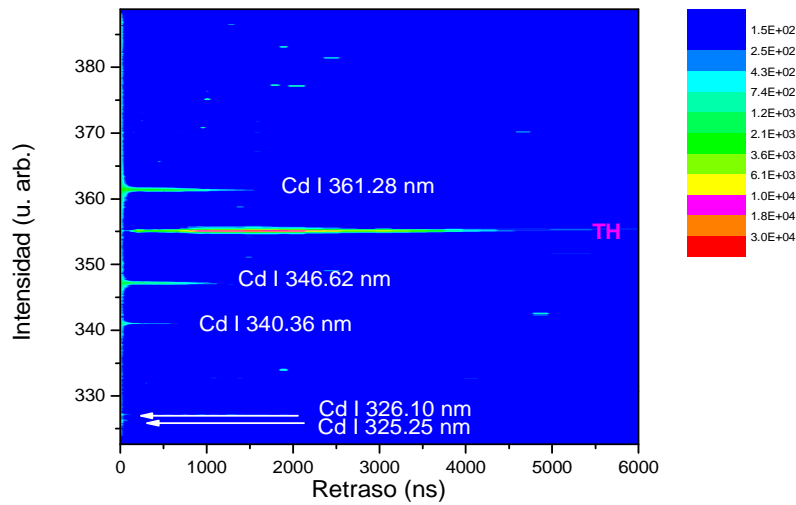


Figura 17 Tercer armónico y emisiones espontáneas del átomo de Cd excitado, en una pluma de CdS en función del retraso en la ablación a 532 nm, para una distancia entre la superficie de la muestra y el láser de prueba de 1.5 mm.

En la Figura 18 se presenta el comportamiento temporal del tercer armónico en un plasma de ZnS ablacionado a 532 nm y a una distancia de 1.0 mm entre el láser de prueba y la superficie de la muestra.

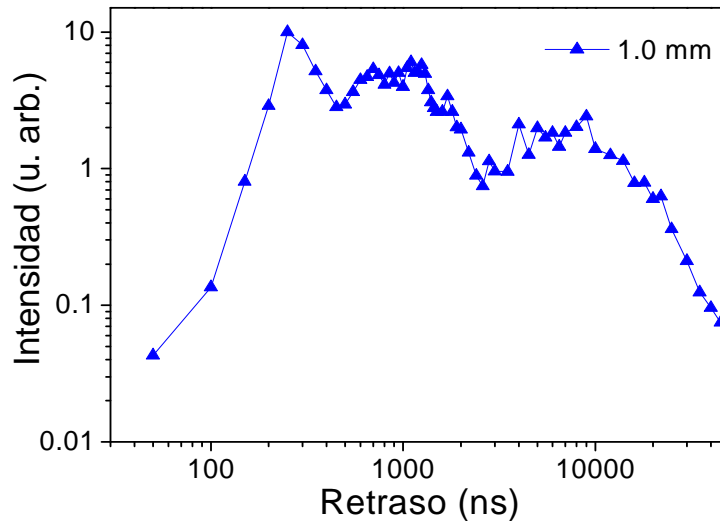


Figura 18 Tercer armónico del láser de prueba IR generado en un plasma de ablación de ZnS inducido por láser a 532 nm, en función del retraso entre el pulso de ablación y el de prueba, para 1 mm de distancia a la superficie de la muestra. Las energías de ablación y prueba fueron de 2.4 mJ y 500 mJ respectivamente.

El comportamiento del tercer armónico en plasmas de ablación de ZnS producidos a 532 nm es de particular interés. Al contrario que para CdS, donde solo aparecían dos contribuciones al tercer armónico, para ZnS se observa una tercera componente temporalmente ancha que se extiende hasta los 50 μ s aproximadamente. En la figura anterior puede verse que, además de las dos componentes ya descritas, centradas en torno a 200 y 1000 ns, se observa ahora una componente adicional, centrada en 10 μ s y que se extiende hasta los 50 μ s.

La Figura 19 muestra un mapa de intensidades para el tercer armónico y las emisiones espontáneas de ZnS hasta retrasos de 1 μ s, donde se pueden observar las dos primeras componentes del tercer armónico.

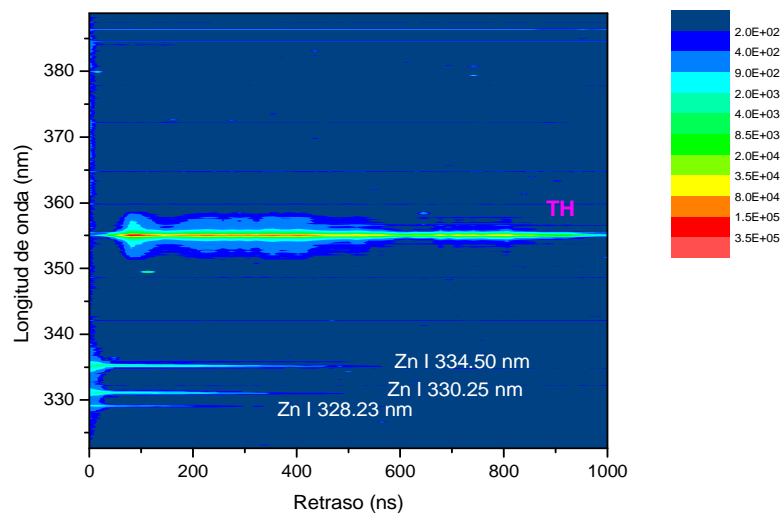


Figura 19 Tercer armónico y emisiones espontáneas de ZnS en función del retraso en la ablación a 532 nm, para una distancia entre la superficie de la muestra y el láser de prueba de 1.0 mm. La energía de ablación era de 2.4 mJ y la de prueba, de 480 mJ. La escala de colores es logarítmica.

En la Figura 20 se presenta el mismo mapa de la figura anterior ampliado hasta los 50 μ s donde la zona de 0 a 5000 μ s está saturada, pero sin embargo se puede distinguir la tercera componente, con un máximo alrededor de los 10 μ s y que se extiende temporalmente hasta los 50 μ s.

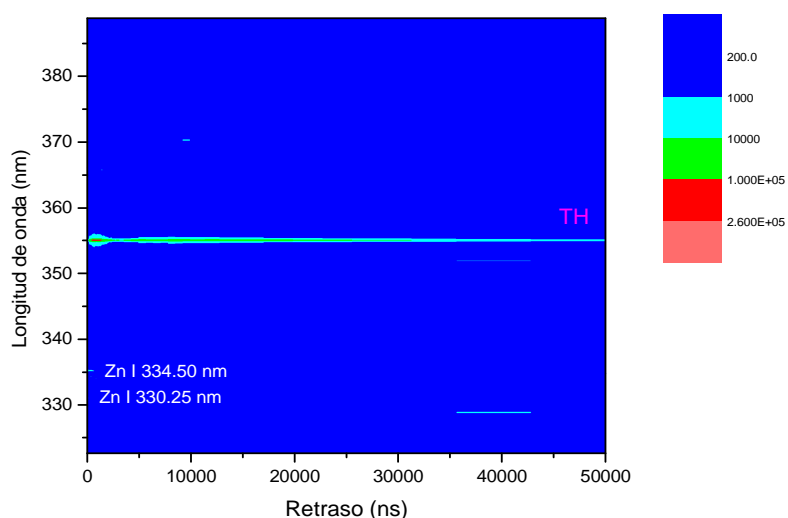


Figura 20 Tercer armónico y emisiones espontáneas de ZnS en función del retraso en la ablación a 532 nm, para una distancia entre la superficie de la muestra y el láser de prueba de 1.0 mm. La energía de ablación era de 2.4 mJ y la de prueba, de 480 mJ. La escala de colores es logarítmica.

Debemos hacer notar que en el estudio de la evolución temporal del tercer armónico en CdS y ZnS ablacionados a 266 nm, la señal proveniente del tercer armónico se extinguía alrededor de los 5 μ s. Ocurría lo mismo para CdS ablacionado a 532 nm. Solo en la ablación de ZnS a 532 nm, se observó una tercera componente temporalmente tan tardía y de larga duración.

La aparición de una tercera componente en la ablación de ZnS en ablación visible, al contrario de lo que ocurría en el UV, está probablemente relacionada con la superior tendencia a la agregación en la pluma de este material. Como se discutirá en detalle más adelante, estos resultados son compatibles con lo observado en los estudios de espectrometría de masas (Capítulo 3). Se observaba allí que ambos materiales, tanto CdS como ZnS, presentaban una mayor tendencia a la agregación en ablación visible que en ablación ultravioleta, y que además, la relación agregados/especies ligeras era para ZnS notablemente superior a la de CdS. Esto indica que, tal como se ha encontrado aquí, la ablación de ZnS en el visible era la mejor candidata para mostrar una componente temporal tardía, relacionada con especies masivas, en el estudio de generación de armónicos.

4.2.3 Comportamiento frente a la energía de ablación

El comportamiento de ambos materiales en función de la energía de ablación fue estudiado en la irradiación ultravioleta y visible para las primeras dos componentes responsables de la generación de los armónicos. En la ablación en el UV y en el visible, la señal del tercer armónico alcanzaba una región de saturación al aumentar la energía de ablación por encima de los 4-5 mJ, por lo que se evitó realizar los análisis en esta zona de saturación. En la Figura 21 se muestra la medida de la señal del tercer armónico de ZnS en función de la energía de ablación en el ultravioleta.

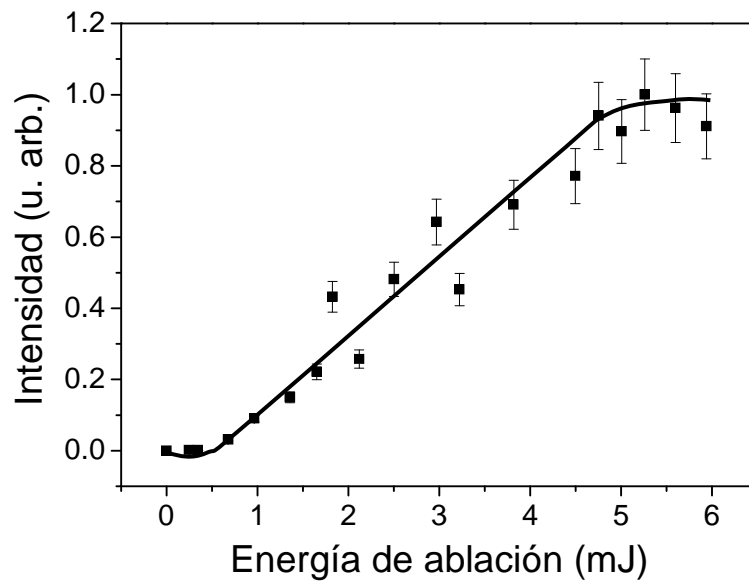


Figura 21 Tercer armónico del láser de prueba IR en un plasma de ablación de ZnS inducido a 266 nm, en función de la energía por pulso de ablación para una distancia de 1.0 mm a la superficie de la muestra y un retraso entre los dos láseres de 250 ns. La línea es una guía visual.

Se observa que la dependencia del tercer armónico frente a la energía de ablación presenta un umbral en la zona de 0-1 mJ. A partir de 1 mJ la dependencia es prácticamente lineal; sin embargo a energías altas, en la zona comprendida entre 5 y 6 mJ aparece una ligera saturación de la señal del tercer armónico, fenómeno que se observó en todas las medidas realizadas en función de la energía de ablación para ambos materiales y a ambas longitudes de onda.

Es claro que distintas energías por pulso de ablación pueden inducir distintos procesos que desemboquen en distribuciones de energía cinética diferentes de las especies eyectadas. Por ello, y para completar el estudio de los armónicos en función de la

energía de ablación, se estudió la dependencia temporal del tercer armónico en la ablación a 532 nm a una distancia fija para diferentes energías de ablación. Para CdS, este estudio se muestra en la Figura 22, que ilustra la aparición de dos contribuciones, rápida y lenta, cuyos máximos aparecen en todos los casos alrededor de 300 ns (componente rápida) y a 500-1000 ns (componente lenta).

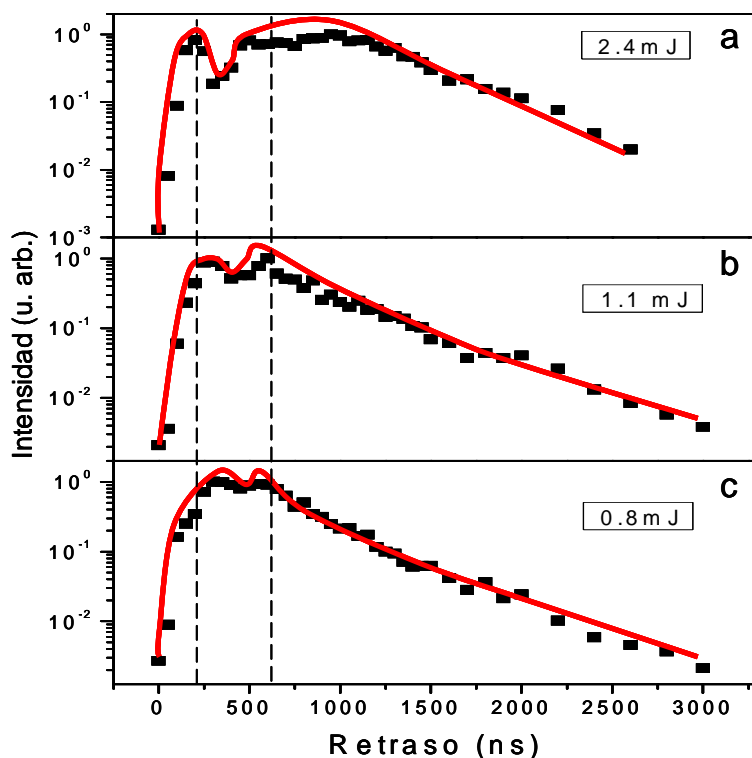


Figura 22 Tercer armónico del láser de prueba IR en un plasma de ablación de CdS inducido a 532 nm, en función del retraso entre la ablación y la propagación del láser de prueba, a la distancia de 0.6 mm a la superficie de la muestra. Las gráficas son representadas en escala logarítmica para una mejor visualización. Los tres paneles corresponden a diferentes energías del pulso de ablación láser: (a) 2.4 mJ, (b) 1.1 mJ y (c) 0.8 mJ. Las líneas verticales discontinuas han sido representadas para indicar las posiciones centrales temporales de las dos poblaciones encontradas. Las líneas rojas sirven de guía visual.

Como puede verse en la Figura 22, no se aprecian diferencias llamativas de comportamiento en el rango de energías estudiado, ni siquiera desplazamientos significativos en las posiciones de los máximos; únicamente puede mencionarse que la distinción entre ambas componentes es más clara a las mayores energías empleadas (2.4 mJ).

Para ZnS se estudió el comportamiento del tercer armónico a una distancia fija de 1.0 mm para tres energías de ablación (ver Figura 23). A diferencia de la ablación

ultravioleta, aparecen aquí tres contribuciones centradas alrededor de 200 ns, 1000 ns y 8000 ns. Al igual que para CdS, los cambios en la energía de ablación en este rango no parecen producir desplazamientos importantes de los máximos temporales de las componentes. En este material, en cambio, sí parece observarse una cierta diferencia en su proporción relativa.

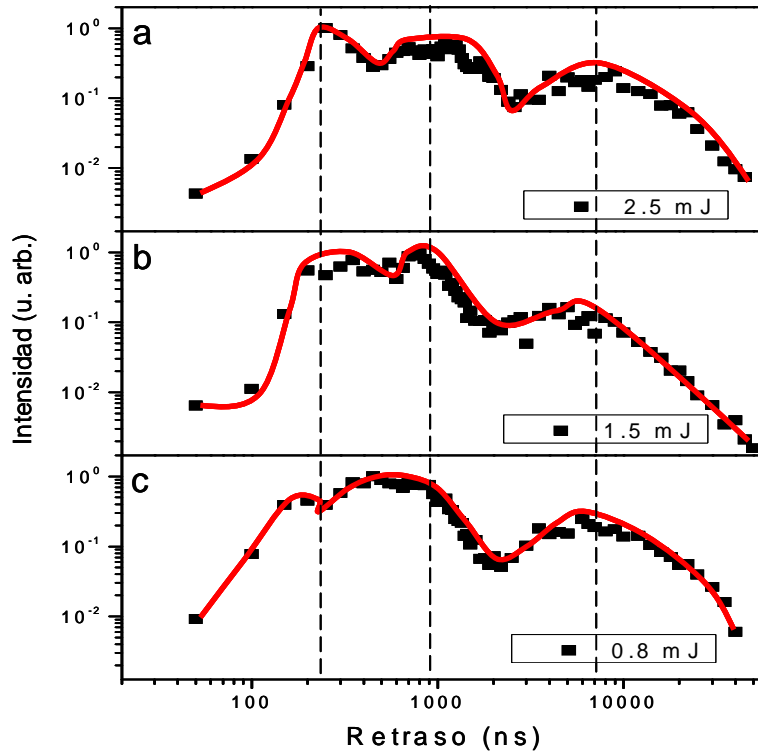


Figura 23 Tercer armónico del láser de prueba IR en un plasma de ablación de ZnS inducido a 532 nm, en función del retraso entre la ablación y la propagación del láser de prueba, a la distancia de 1.0 mm a la superficie de la muestra. Las graficas son representadas en escala log-log para una mejor visualización. Los tres paneles corresponden a diferentes energías del pulso de ablación láser: (a) $E_{\text{ablación}} = 2.5 \text{ mJ}$, (b) $E_{\text{ablación}} = 1.5 \text{ mJ}$, (c) $E_{\text{ablación}} = 0.8 \text{ mJ}$. Las líneas discontinuas verticales han sido representadas para indicar las posiciones centrales temporales de las tres poblaciones encontradas. Las líneas rojas sirven de guía visual.

Para una fluencia moderada (energía del pulso láser menor de 2 mJ), la primera componente es relativamente débil, con predominio de las componentes más lentas en la generación del tercer armónico. En este caso, la investigación de tres energías diferentes de ablación ha mostrado que la relación de intensidad componente rápida-componente lenta es mayor para intensidades mayores.

La aparición de distintas contribuciones a la señal de emisión de armónicos puede relacionarse con la existencia de poblaciones de especies con distinto rango de masas y por tanto diferente energía cinética. Los estudios presentados aquí confirman la

presencia de tres contribuciones temporales en el caso de la ablación visible de ZnS, y la estabilidad de este fenómeno frente a cambios de la energía del láser de ablación. Se discutirá más adelante esta observación, indicativa de la presencia de especies muy pesadas que se producen en la ablación de ZnS debido a la mayor tendencia a la agregación frente al CdS.

En cuanto a las diferencias en el comportamiento de los dos materiales, es relevante hacer notar además que la relación de intensidad entre las dos componentes responsables de la generación del tercer armónico en CdS no varía de manera significativa al aumentar la energía de ablación, al contrario que para ZnS (Figura 22), donde la relación entre la primera y la segunda componente varía notablemente al aumentar la energía de ablación. Tal como se presentó en el Capítulo 3, en la ablación visible de CdS se observaron espectros de masas globalmente similares independientemente de la fluencia, mientras que en la ablación visible de ZnS las especies más ligeras están favorecidas frente a las más pesadas al aumentar la energía del pulso de ablación. Estos resultados, por tanto, proporcionan una información descriptiva de la pluma cualitativamente compatible con la obtenida a través de espectrometría de masas.

4.2.4 Eficiencias típicas de generación del tercer armónico

Con el fin de estimar la eficiencia en la generación de armónicos en los experimentos descritos aquí, se diseñó un esquema experimental que permitiese determinar la relación entre la energía láser por pulso empleada en el haz fundamental, y la energía por pulso de los armónicos.

La medida está basada en la calibración de la eficiencia de detección del sistema Monocromador + ICCD a través de la medida de un haz láser de 355 nm, de energía por pulso conocida, y con una geometría de propagación similar a la esperada para el tercer armónico del haz fundamental. Para ello, en una primera fase se utilizó el sistema láser de Nd:YAG (longitud de onda fundamental 1064 nm) empleando el tercer armónico (355 nm) generado en cristales no lineales. Ajustando el retraso entre el disparo de las lámparas de flash y el Q-switch del láser, se eligieron unas condiciones en las que la energía por pulso a 355 nm eran relativamente bajas, pero medibles con un detector estándar calibrado, y se midió la energía de este haz láser de 355 nm entre la lámina y la lente. Para atenuar aún más la energía del haz antes de que

llegase al monocromador y a la ICCD se utilizó un filtro con una transmitancia conocida del 10% que también se colocó entre la lámina y la cámara. Los parámetros empleados en la detección fueron los mismos que los empleados en los experimentos de generación de armónicos, en cuanto a apertura de rendijas, red de difracción y nivel de ganancia.

El esquema utilizado para llevar a cabo la estimación de la eficiencia del tercer armónico fue el mostrado en la Figura 24:

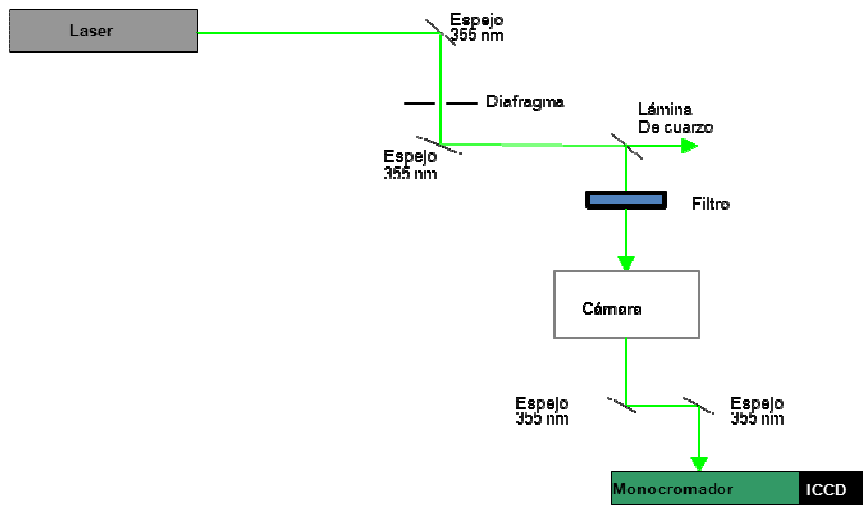


Figura 24 Montaje experimental empleado en la determinación de la eficiencia de generación típica del tercer armónico. La lámina situada entre el espejo y el filtro se emplea para variar la energía del haz láser.

En la Tabla 2 se muestran algunos valores de energía medidos para los distintos retrasos entre las lámparas de flash y el Q-switch:

Retraso láser FL-QS (μ s)	Haz 355 nm Energía (μ J)	Haz 355nm Energía después de filtro (μ J)
484	19.6	1.96
485	16.6	1.66
486	14.7	1.47
490	12.7	1.27
490	13.2	1.32

Tabla 2 Valores obtenidos en la estimación de la eficiencia de generación del tercer armónico en cinco pruebas diferentes.

Para la comparación se eligieron las condiciones de menor energía por pulso, es decir, una situación en la que la energía del haz láser de 355 nm en la región de interacción

era de aproximadamente 1.3 μJ . Se registró con el sistema monocromador + ICCD un espectro del haz láser a 355 nm a esa energía y se observó que, en el máximo, se registraban aproximadamente 44000 cuentas. Para una geometría de propagación y detección idéntica a la del tercer armónico generado en la pluma de ablación, esta medida calibra en términos absolutos (μJ / cuenta) el sistema de detección. Es claro que no podemos garantizar que esta condición se cumpla estrictamente, pero sí nos permite obtener una estimación de las eficiencias por comparación con el número de cuentas típicas de señal de armónicos que se obtenían en el experimento. Este análisis se aplicó a la emisión de tercer armónico en plumas de CdS y ZnS generadas por ablación en la región visible del espectro en torno a los máximos temporales para cada caso, y se obtuvieron los valores de la Tabla 3.

Especie	Eficiencia de conversión de TH
CdS	$2 \cdot 10^{-4}$
ZnS	10^{-4}

Tabla 3 Eficiencias de conversión estimadas para la emisión de tercer armónico en plumas de ablación de CdS y ZnS producidas a 532 nm, a una distancia muestra – sondeo de 0.6 mm.

4.3 Discusión

En este trabajo la generación de armónicos de bajo orden es explorada con resolución espacial y temporal y utilizada como herramienta de detección de las especies presentes en la pluma de ablación de los semiconductores CdS y ZnS a través de su respuesta óptica no lineal. Este estudio ha puesto de manifiesto una compleja estructura espacio-temporal, en la que los armónicos son emitidos a partir de diferentes componentes de la pluma. Como discutiremos en detalle en esta sección, la caracterización paralela de las plumas de ablación mediante OES y TOF-MS, y el cálculo de las velocidades típicas de las especies a través de la medida de las componentes temporales de la señal de armónicos nos ha permitido asignar estas componentes a poblaciones de emisores que van desde los átomos y moléculas de poco tamaño hasta agregados de tamaño nanométrico. La discriminación de estas especies es posible gracias al uso de geometrías adecuadas y una secuencia de dos pulsos láser que permite la exploración de regiones del plasma composicionalmente distintas.

A través del uso de esta técnica, se han observado diferencias en la composición de los plasmas en función de la longitud de onda de ablación. En particular, para energías por fotón por encima del *bandgap* de los materiales (ablación ultravioleta), se observa una predominancia de especies de masa baja (principalmente atómicas), mientras que las energías por fotón por debajo del *bandgap* del material (ablación visible) favorecen la formación de especies más masivas, tanto de agregados como de nanopartículas. Estas diferencias están relacionadas con los distintos mecanismos de ablación en cada caso, y por tanto, estas medidas son informativas sobre los mismos.

Discutiremos a continuación la naturaleza de los emisores responsables de las distintas componentes temporales de la emisión de armónicos. En todas las condiciones y para ambos materiales, se observa una primera componente que está temporalmente centrada alrededor de los 100-300 ns para distancias a la muestra de 1.0 mm. Esta componente es asignada a la presencia de especies atómicas en el plasma, es decir, Cd, Zn y S, con velocidades de aproximadamente 5×10^5 cm/s. Esta es una velocidad típica bajo estas condiciones (ver por ejemplo [39] para velocidades de Cd I en ablación láser de CdS con un láser de nanosegundos o [40] para velocidades de Zn I en una pluma de ablación de ZnO). El triplicado de frecuencias en vapor de Cd se estudió ya en 1972 [41] y el Cd ha sido utilizado como un medio no lineal eficaz para la generación de radiación VUV en trabajos posteriores [42, 43], de modo que podemos suponer que los átomos de Cd son los principales responsables de la primera componente temporal en la generación de armónicos en CdS.

Con respecto al comportamiento angular, existe menor información en la literatura, aunque sí se han publicado estudios sobre la distribución angular de partículas emitidas en un proceso de desorción inducido por un láser de nitrógeno en CdS, como los descritos en [44]. Allí, Namiki y colaboradores informan sobre el comportamiento del flujo de desorción y encuentran fuertes dependencias del contenido de energía cinética de las especies atómicas como función del ángulo polar. Sin embargo en sus trabajos a bajas fluencias, las velocidades son mucho más bajas que las encontradas en nuestras condiciones, así que la comparación directa no es posible.

La segunda componente está típicamente centrada a 1 μ s para la misma distancia, es decir, corresponde a velocidades de aproximadamente 1×10^5 cm/s. Esta componente puede ser asignada a agregados de tamaño medio formados en el plasma de ablación. En estudios de TOF-MS en plumas de ablación de estos semiconductores en régimen de nanosegundos, se ha encontrado un amplio rango de agregados de

tamaño medio $(\text{CdS})_n$ y $(\text{ZnS})_n$ con $n = 2-34$ [28, 29, 30, 31, 32], tal como se describe en el Capítulo 3. Esta tendencia a la agregación en la pluma en ablación visible se confirma con los estudios de espectroscopia de masas donde a 532 nm el número de agregados presentes en la pluma es muy superior a los agregados que se obtienen mediante ablación ultravioleta. Esto está en acuerdo con lo encontrado en el presente trabajo, donde la segunda componente, en relación a la primera, es considerablemente más prominente para plasmas producidos a 532 nm que para los producidos a 266 nm. Por tanto, las plumas son más ricas en agregados de tamaño medio en el visible, como se puede observar en los espectros del capítulo de caracterización de la pluma.

Tal como se mostró, por ejemplo, en la Figura 18 del presente capítulo, la ablación visible de ZnS permitió observar una tercera componente de emisión de armónicos, mucho más lenta que las anteriores, ya que a 1.0 mm de la muestra presenta el máximo en torno a 10 μs y se extiende hasta aproximadamente 50 μs . La velocidad central estimada para esta tercera componente es de 10^4 cm/s. Creemos que esta componente puede estar constituida por nanopartículas de diámetros de unos pocos nanómetros. Este tipo de partículas se ha encontrado habitualmente a través de su emisión de banda ancha (cuerpo negro) en ablación láser ultrarrápida de un amplio rango de materiales: Au y Ag (metales nobles), Ni (metal ferromagnético), Si (semiconductor) o TbDyFe y MgB_2 (superconductores multicomponentes), como se muestra por ejemplo en las referencias [45, 46]. Una característica común de los espectros de emisión óptica tomados a distancia de 1.0 mm desde la superficie de la muestra para estos materiales descritos en la literatura fue la existencia de una componente lenta, que aparece típicamente entre 5 y 100 μs después de la ablación, es decir, con velocidades compatibles con las encontradas en el presente trabajo. En esos casos, los depósitos fabricados por PLD mostraron la presencia de nanopartículas del orden de 10 nm de diámetro sobre el sustrato. La emisión de banda ancha por parte de las nanopartículas calientes no es tan universal para la ablación láser con pulsos de nanosegundos como lo es para el régimen de femtosegundos, pero sin embargo sí ha sido descrita en ciertos materiales [47, 48]. El trabajo presentado en esta Tesis proporciona una clara evidencia de su presencia en plasmas de ZnS inducidos por radiación láser visible.

Aunque el proceso de ablación no tiene por qué ser totalmente estadístico, en el sentido de que permita la termalización de las energías involucradas, se ha comprobado que la asignación realizada de las tres componentes temporales de la

emisión de armónicos sí es compatible con esta suposición. Así, si se supone que todas las componentes alcanzan el equilibrio termodinámico en las primeras etapas, de modo que todas las familias del plasma posean una energía cinética media fija, se podrían estimar los tamaños medios de la segunda y la tercera componente una vez que la primera componente es asignada a las especies atómicas. Para ZnS, si se asume que la primera componente (5×10^5 cm/s) es principalmente debida a átomos de Zn, la segunda población (1×10^5 cm/s) debería estar centrada en $(\text{ZnS})_{10}$, con un rango que se encuentra aproximadamente entre $(\text{ZnS})_3$ y $(\text{ZnS})_{40}$. Esto corresponde al rango de especies agregadas que aparecen en los experimentos de TOF-MS mostrados en el Capítulo 3 de esta Tesis, así como en [28, 29, 30, 31, 32].

Empleando estas mismas consideraciones, la tercera población (de velocidad central 10^4 cm/s) debería estar centrada en $(\text{ZnS})_{500}$. Estas partículas no son ya observables a través de TOF-MS. Sin embargo, disponemos de evidencia indirecta adicional: utilizando una constante de red media para el ZnS de 5 Å, se esperaría que estas partículas tuviesen un diámetro medio de 6 nm, lo que es consistente con los diámetros típicos encontrados para partículas sintetizadas por PLD [34, 45, 49, 50], como se mostrará en el Capítulo 5.

Las diferencias más claras que se han hallado entre la ablación en el ultravioleta y en el visible ofrecen información sobre la predominancia de especies ligeras o agregados. Hemos observado que la relación componente lenta-componente rápida es considerablemente más favorable a 532 nm, poniendo de manifiesto que las plumas en el visible son más ricas en agregados de tamaño medio que las generadas en el ultravioleta. También en el comportamiento frente a la fluencia de ablación se observa, a través de los experimentos de THG, un comportamiento similar al que ya fuera descrito para este tipo de plumas empleando espectroscopia de masas [32], en el sentido de que mayores fluencias de ablación conducen a una mayor atomización en las plumas, y por tanto menor abundancia relativa de agregados.

En los semiconductores, el tipo de mecanismo que determina la ablación está relacionado con la longitud de onda de ablación, el *bandgap* y la presencia de defectos. Como ya se ha discutido, pensamos que a 266 nm la ablación es predominantemente de tipo *intrínseco* (por promoción directa de electrones desde la banda de valencia a la de conducción), mientras que la absorción llamada *extrínseca* (debida a defectos) puede tener una gran importancia a 532 nm. El mecanismo posterior de relajación de la energía determina las características de la ablación,

siendo más probable el mecanismo electrónico (debido fundamentalmente a las repulsiones electrostáticas resultantes de la localización de carga) en el ultravioleta, y observándose una mayor tendencia al mecanismo térmico (por calentamiento de la red) en el visible. Como ya se discutió en el Capítulo 3, las características de las plumas generadas por mecanismos térmicos (en cuanto a distribuciones de velocidad y densidades de electrones) tienden a favorecer procesos de agregación en la pluma, así como la ablación directa de agregados, al contrario que los mecanismos electrónicos, que conducen a mayores energías cinéticas y ablación a escala atómica. En este sentido, los resultados encontrados a través de la generación de armónicos son consistentes con esta hipótesis.

Se estudió también la direccionalidad y la distribución angular de las diferentes componentes a través del cálculo de sus FWHM. En todos los casos, la segunda componente mostró una estructura mucho más estrecha a lo largo de la dirección de propagación de la pluma, lo que indica que esta componente correspondiente a una población de agregados de tamaño intermedio, es emitida más direccionalmente que la primera. Esto se evidencia también en el hecho de que, a medida que nos alejamos de la superficie de la muestra, la componente temprana y temporalmente estrecha se vuelve significativamente menos intensa con respecto a la componente más lenta y temporalmente más ancha. Para ZnS, esta componente temprana no es visible para distancias mayores de 0.6 mm; para CdS, desaparece a distancias mayores de 2 mm. En vista de los resultados del barrido en el eje z, esto puede atribuirse a la muy diferente naturaleza angular de las dos componentes (muy ancha, casi isotrópica para la componente temprana y mucho más direccional para la componente lenta).

Puretzki y colaboradores [51] estudiaron un efecto al que denominaron *sharpening effect* que tenía lugar en una distribución de biomoléculas pesadas y una matriz de moléculas más ligeras llevadas a fase gas mediante MALDI (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization). Utilizaron este efecto para describir el estrechamiento de la distribución de las biomoléculas más pesadas frente a la distribución de las moléculas ligeras que observaron aumentaba durante la expansión de la pluma. Estos autores desarrollaron un modelo 3D para la expansión de una pluma de dos componentes de muy distinta masa, obteniendo resultados compatibles con el experimento. Es posible que en el caso objeto de estudio en este trabajo se de un fenómeno similar al *sharpening effect* o estrechamiento angular de la componente pesada debido a las colisiones con la componente ligera.

La observación de plumas de ablación multicomponentes se ha mostrado en numerosos trabajos [45, 52, 53], y la técnica más utilizada para su detección ha sido la espectroscopia de emisión óptica (OES por sus siglas en inglés). La principal desventaja de OES es que la detección de nanopartículas por emisión de cuerpo negro requiere temperaturas relativamente altas para que sea posible la detección en el visible. De hecho, el que la temperatura de las nanopartículas sea demasiado baja para que la radiación de cuerpo negro llegue a la región visible del espectro se ha indicado como la posible razón para su aparente ausencia en algunos casos [54]. En contraposición a esta limitación, la generación de tercer armónico es universal respecto a la composición, el tamaño o la temperatura de la muestra.

La técnica de generación de armónicos podría ser utilizada en ciertos casos para la medida de susceptibilidades ópticas no lineales de agregados o nanopartículas, aunque indudablemente a menudo las plumas constituyen un medio complejo, con densidades difíciles de estimar o medir, y distribuciones anchas de energía cinética de las partículas emitidas, que dificultan la identificación inequívoca de las especies emisoras, de modo que hay que aplicar una considerable cautela. Para las especies que aquí se estudian, Cheng y colaboradores [55] mostraron una disminución en la susceptibilidad de tercer orden de los agregados o *clusters* de CdS al disminuir el tamaño de estos, utilizando agregados de entre 1.5 y 3 nm de diámetro. Para medir la susceptibilidad de tercer orden del medio se empleó la generación de tercer armónico utilizando como longitud de onda fundamental 191 nm. Estos estudios, sin embargo, se realizaron con disolventes y fracciones molares muy diferentes, de modo que la comparación no es sencilla. Por otro lado, Nosaka y colaboradores [56] llevaron a cabo un estudio de la generación de tercer armónico en nanopartículas de CdS embebidas en PVC. En un esquema de conversión de frecuencias idéntico al empleado en el presente trabajo (1064 nm a 355 nm), observaron que la no linealidad óptica permanecía prácticamente constante en el rango de diámetros estudiados (2-4 nm).

La respuesta no lineal incrementada en especies con tamaños nanométricos está relacionada con su confinamiento cuántico. Se pueden encontrar valores altos de la susceptibilidad no lineal de tercer orden, especialmente cerca de las resonancias de plasmones de la superficie. El aumento de la generación del tercer armónico en agregados de gases nobles se estudió en [57] y más tarde en [58], donde se encontró que la generación óptima de tercer armónico se originaba en un rango de tamaños de

agregado relativamente estrecho, donde la respuesta óptica no lineal y la longitud de coherencia del medio del agregado alcanzan valores máximos.

Las nanopartículas de semiconductores II-VI en general y de CdS y ZnS en particular presentan efectos de confinamiento cuántico. Sus propiedades ópticas y eléctricas dependen directamente de su tamaño. Wang [59] comprobó que para CdS el efecto cuántico de tamaño tiene lugar cuando el diámetro cristalino es menor o igual al diámetro del excitón (50 – 60 Å). En el caso de ZnS el efecto de confinamiento se espera a tamaños inferiores a CdS, ya que este semiconductor presenta un radio de excitón de Bohr de 2.5 nm [60].

El uso de la técnica de generación de armónicos, en nuestro caso, armónicos de bajo orden, en los plasmas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS nos ha permitido investigar la composición de estos plasmas. Los estudios de la variación de la señal armónica en distintas regiones espaciales y temporales de la pluma han puesto de manifiesto la existencia de diferentes poblaciones compuestas por partículas de diferentes tamaños responsables de la emisión armónica a diferentes tiempos. En CdS se encontraron dos poblaciones emisoras de radiación armónica, una a tiempos cortos que está fundamentalmente compuesta por átomos, y otra a tiempos mayores, compuesta por agregados de tamaño intermedio. De especial interés ha sido el estudio del semiconductor ZnS en irradiación visible, donde se detectó la presencia de tres componentes temporales, las dos primeras coincidentes con CdS, y una tercera que se extiende hasta los 50 μ s que está compuesta por nanopartículas de mayor tamaño o *droplets*. Este trabajo ha constituido la primera demostración de la potencia y la universalidad de la técnica de generación de armónicos como herramienta de diagnóstico en plumas complejas de ablación, compuestas por especies muy heterogéneas, a través de la exploración espacio-temporal.

4.4 Referencias

- [1] Franken P., Hill A., Peters C. y Weinreich G., *Phys. Rev. Lett.*, **7**, 118, 1961.
- [2] Maiman T., *Nature*, **187**, 493, 1960.
- [3] Boyd R., *Nonlinear Optics*, Academic Press, 2008.
- [4] Andrews D. y Allcock P., *Optical Harmonics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, 2002.
- [5] Trager F. Editor, *Handbook of Lasers and Optics*, Springer, 2012.

- [6] Shen R., *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York 1984.
- [7] Corkum P., *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1994, 1993.
- [8] Lewenstein M., Balcou P., Ivanov M., L'Huillier A. y Corkum P., *Physical Review A*, **49**, 2117, 1994.
- [9] Fedotov A., Gladkov S., Koroteev N. y Zheltikov A., *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 363, 1991.
- [10] Ganeev R., Boltaev G., Tugushev R., Usmanov T., Baba M. y Kuroda H., *J. Opt.*, **12**, 055202, 2010.
- [11] Gladkov S., Koroteev N. y Zheltikov A., *Sov. Phys.-Usp.*, **33**, 554, 1990.
- [12] Lee P., Giovanielli D., Godwin R. y McCall G., *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 406, 1974.
- [13] L'Huillier A., Lompre L., Ferray M., Li X., Mainfray G. y Manus C., *Europhys. Lett.*, **5**, 601, 1988.
- [14] New G. y Ward J., *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 556, 1967.
- [15] Zhao S., Jin C., Lucchese R., Le A. y Lin C., *Phys. Rev. A*, **83**, 033409, 2011.
- [16] Ganeev R., Singhal H., Naik P., Arora V., Chakravarty U., Chakera J., Khan R., Kulagin I., Redkin P., Raghuramaiah M. y Gupta P., *Phys. Rev. A*, **74**, 063824, 2006.
- [17] de Nalda R., López-Arias M., Sanz M., Oujja M. y Castillejo M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10755, 2011.
- [18] Ganeev R., *J. Phys. B*, **40**, R213, 2007.
- [19] Ganeev R., Redkorechev V., Usmanov T., *Opt. Comm.*, **135**, 251, 1997.
- [20] Figueira de Morrison Faria C., Kopold R., Becker W. y Rost J., *Phys. Rev. A*, **65**, 023404, 2002.
- [21] Taieb R., Veniard V., Wassaf J., Maquet A., *Phys. Rev. A*, **68**, 033403, 2003.
- [22] Ganeev R., Suzuki M., Baba M., Kuroda H. y Ozaki T., *Opt. Lett.*, **31**, 1699, 2006.
- [23] Singhal H., Ganeev R., Naik P., Chakera J., Chakravarty U., Vora H., Srivastava A., Mukherjee C., Navathe C., Deb S. y Gupta P., *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **82**, 043821, 2010.
- [24] Ganeev R., Suzuki M., Baba M., Ichihara M. y Kuroda H., *J. Appl. Phys.*, **103**, 063102, 2008.
- [25] Theobald W., Wülker C., Schäfer F. y Chichkov B., *Opt. Commun.*, **120**, 177, 1995.
- [26] Oujja M., de Nalda R., López-Arias M., Torres R., Marangos J. y Castillejo M., *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, **81**, 043841, 2010.
- [27] Ganeev R., Suzuki M., Baba M. y Kuroda H., *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 051101, 2009.
- [28] Martin T., Shells of atoms, *Phys. Rep.*, **273**, 199, 1996.
- [29] Burnin A. y BelBruno J., *Chem. Phys. Lett.*, **362**, 341, 2002.
- [30] Sanville E., Burnin A. y BelBruno J., *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2378, 2006.

- [31] Álvarez J., López-Arias M., de Nalda R. y Martín M., *Appl. Phys. A*, **92**, 831, 2008.
- [32] Álvarez-Ruiz J., López-Arias M., de Nalda R., Martín M., Arregui A. y Bañares L., *Appl Phys. A*, **95**, 681, 2009.
- [33] Sanz M., López-Arias M., Marco J., de Nalda R., Amoroso S., Ausanio G., Lettieri S., Bruzzese R., Wang X. y Castillejo M., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3203, 2011.
- [34] Sanz M., de Nalda R., Marco J., Izquierdo J., Bañares L. y Castillejo M., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4864, 2010.
- [35] Ganeev R. y Redkin P., *Opt. Commun.*, **281**, 4126, 2008.
- [36] Ganeev R., Naik P., Singhal H., Chakera J. y Gupta P., *Opt. Lett.*, **32**, 65, 2007.
- [37] Burns K. y Adams K., *J. Opt. Soc. Am.*, **46**, 94, 1956.
- [38] López-Arias M., Oujja M., Sanz M., de Nalda R., Ganeev R. y Castillejo M., *Molecular Physics*, **110**, 1651, 2012.
- [39] Ezumi H. y Keitoku S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1783, 1993.
- [40] Klini A., Manousaki A., Anglos D. y Fotakis C., *J. Appl. Phys.*, **98**, 123301, 2005.
- [41] Kung A., Young J., Bjorklund G. y Harris S., *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 985, 1972.
- [42] Miyazaki K., Sakai H. y Sato T., *Opt. Lett.*, **9**, 457, 1984.
- [43] Sakai H. y Miyazaki K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3354, 1992.
- [44] Namiki A., Kawai T. y Ichige K., *Surface Science*, **166**, 129, 1986.
- [45] Amoroso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R., Vitiello M. y Wang X., *Europhys. Lett.*, **67**, 404, 2004.
- [46] Amoroso S., Ausanio G., Bruzzese R., Vitiello M. y Wang X., *Phys. Rev. B*, **71**, 033406, 2005.
- [47] Rohlfing E., *J. Chem. Phys.*, **89**, 6103, 1988.
- [48] Sasaki K., Wakasaki T. y Kadota K., *Appl. Surf. Sci.*, **197**, 197, 2002.
- [49] Sanz M., Walczak M., Oujja M., Cuesta A. y Castillejo M., *Thin Solid Films*, **517**, 6546, 2009.
- [50] Sanz M., Walczak M., de Nalda R., Oujja M., Marco J., Rodríguez J., Izquierdo J., Bañares L. y Castillejo M., *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5206, 2009.
- [51] Puretzky A., Geohegan D., Hurst G. y Buchanan M., *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 444, 1999.
- [52] Eryu O., Murakami K., Masuda K., Kasuya A. y Nishina Y., *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 2716, 1989.
- [53] Perrière J., Boulmer-Leborgne C., Benzerga R. y Tricot S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 7069, 2007.
- [54] Sanz M., Castillejo M., Amoroso S., Ausanio G., Bruzzese R. y Wang X., *Appl. Phys. A*, **101**, 639, 2010.
- [55] Cheng L.-T., Herron N. y Wang Y., *J. Appl. Phys.*, **66**, 3417, 1989.

- [56] Nosaka Y., Tanaka K. y Fujii N., *Journal of Applied Polymer Science*, **47**, 1773, 1993.
- [57] Vozzi C., Nisoli M., Caumes J-P., Sansone G., Stagira S., De Silvestri S., Vecchiocattivi M., Bassi D., Pascolini M., Poletto L., Villoresi P. y Tondello G., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 111121, 2005.
- [58] Shim B., Hays G., Zgadzaj R., Ditmire T. y Downer M., *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 123902, 2007.
- [59] Wang Y. y Herron N., *J. Phys. Chem.*, **95**, 525, 1991.
- [60] Gayou V., Salazar-Hernández B., Delgado Macuil R., Zavala G., Santiago P., y Oliva A., *J.Nano Res.*, **9**, 125, 2010.

Capítulo 5 Deposición por Láser Pulsado de los semiconductores CdS y ZnS

5.1 Introducción

5.1.1 La técnica

La Deposición por Láser Pulsado (PLD por sus siglas en inglés) consiste en focalizar un haz láser sobre la superficie de una muestra con el fin de ablacionarla, e interponer un sustrato a cierta distancia, sobre el que se produce la deposición de material eyectado. La interacción láser-muestra genera una pluma de ablación en la que se encuentran presentes átomos, moléculas y agregados, neutros e iónicos, en fase gas. Con la interposición de un sustrato en el sentido de propagación de la pluma, se consigue que estas especies se adhieran sobre el mismo, dando lugar a la deposición de partículas aisladas o películas finas (ver sección 2.4 del capítulo de sistemas experimentales). PLD es un método simple y versátil para la fabricación de nanopartículas y películas finas de metales, carbono, polímeros, semiconductores, superconductores, etc. sobre diversos sustratos [1, 2, 3, 4, 5].

La deposición por láser pulsado constituye una técnica muy versátil porque ofrece la posibilidad de control de los parámetros láser y de deposición para la fabricación de nanopartículas y películas finas con las propiedades requeridas. La variación de las condiciones de irradiación láser (longitud de onda, duración de pulso, fluencia, etc.) puede dar lugar a diferentes procesos de ablación con efectos tanto en la naturaleza de las especies inicialmente eyectadas desde la superficie de la muestra como en las características del plasma. Propiedades como la estequiometría, el tamaño característico y el número de nanoestructuras, el espesor de las películas y la cristalinidad dependen de parámetros como la longitud de onda de irradiación y la fluencia. El tamaño de las nanoestructuras tiende a reducirse al disminuir la longitud de onda de irradiación [6, 7] y la orientación preferencial de los ejes cristalinos en las películas con respecto a la superficie del sustrato puede controlarse en función de la longitud de onda y la fluencia aplicadas [8]. Propiedades como la velocidad de deposición y la resistividad eléctrica también pueden ser controladas a través de la longitud de onda de irradiación [9].

La naturaleza y la temperatura del sustrato, así como por supuesto, la atmósfera en la que se realiza el proceso, son parámetros de gran importancia en las características y

la morfología de las nanopartículas depositadas. Como ejemplos, se ha observado que es posible aumentar el *bandgap* óptico y la cristalinidad de películas de semiconductores depositadas aumentando la temperatura del sustrato y con atmósferas controladas [10, 11, 12]. Tratamientos de postdeposición como el *annealing* pueden llegar a reducir la resistividad eléctrica de películas depositadas y aumentar su cristalinidad [13].

Este tipo de estudios sobre la dependencia de las propiedades del material depositado de los parámetros de ablación y de deposición proporcionan una visión más amplia sobre los procesos característicos de la ablación y propagación de plumas, y sirven como prueba experimental para modelos teóricos avanzados [8, 14, 15].

Comparación con otras técnicas

Entre las técnicas tradicionales para la fabricación de películas finas, nanopartículas o diversas nanoestructuras destacan el crecimiento epitaxial con haces moleculares (MBE) [16, 17], la pulverización catódica (*sputtering*) [18], la descarga de arco voltaico (*arc-discharge*) [19] y la deposición electroquímica y de vapor (CVD) [20, 21, 22]. El crecimiento epitaxial con haces moleculares se basa en la interacción de uno o varios haces moleculares sobre la superficie de un sustrato cristalino calentado y en ultra alto vacío. La pulverización catódica (*sputtering*) consiste en el bombardeo de una muestra, normalmente con iones energéticos, para provocar la eyección de átomos de la misma; los átomos eyectados son depositados sobre un sustrato interpuesto en su trayectoria. La técnica de deposición por descarga de arco voltaico consiste en crear una descarga eléctrica entre un cátodo y un ánodo, proceso durante el cual parte del material del cátodo es evaporado e ionizado y por condensación depositado sobre un sustrato. En la electrodeposición se introduce el sustrato en una solución líquida (electrolito) y al aplicar un potencial eléctrico entre el sustrato y un electrodo, tiene lugar la reacción química que resulta en la formación de una capa de material sobre el sustrato. En el caso de la deposición química de vapor, se coloca el sustrato dentro de un reactor donde tiene lugar una determinada reacción química en los gases que se encuentran en su interior. El resultado de la reacción es una película sólida que se deposita sobre el sustrato por condensación.

La deposición por láser pulsado presenta varias ventajas frente a estas técnicas. Una de ellas es su universalidad: prácticamente todos los materiales pueden ser

depositados por ablación por láser pulsado. PLD ofrece la posibilidad de fabricar materiales de estequiometría compleja, con una distribución estrecha de tamaño de nanopartícula y con baja porosidad. La deposición puede llevarse a cabo en vacío o en atmósfera de gases, frente a otras técnicas, como MBE, que han de realizarse en condiciones de ultra-alto vacío. Si la deposición se lleva a cabo en atmósfera de gases, es posible inducir reacciones buscadas del material eyectado y generar láminas con determinadas propiedades. La ablación láser hace posible la transferencia de material desde la muestra hasta el sustrato y por tanto, las propiedades del material depositado pueden ser controladas a través de la variación de los parámetros de la ablación (longitud de onda, fluencia, duración del pulso, etc.). PLD ofrece la posibilidad de fabricar nanopartículas aisladas mientras que algunas de las otras técnicas sólo son capaces de producir películas finas. Por otra parte, PLD presenta un coste bajo en comparación con otras técnicas como MBE y CVD [23, 24].

A pesar de todas las ventajas que presenta la técnica de PLD, también posee ciertas limitaciones como son la tendencia a la formación de agregados de mayor tamaño (o *droplets*) sobre las películas, la distribución no homogénea del espesor de las películas debida a la distribución angular de la pluma de ablación y la modificación de la superficie de la muestra. La deposición láser presenta además una velocidad de deposición menor respecto a técnicas como CVD.

5.1.2 El proceso de PLD: ablación, expansión y deposición

En la deposición por láser pulsado se pueden distinguir tres etapas diferentes: la ablación de la muestra, la expansión de los componentes de la pluma hasta el sustrato y la deposición y condensación sobre él.

Como ya se ha mencionado en la Introducción, la ablación y la creación de un plasma en un sólido a través de la interacción con un láser suficientemente intenso es un proceso de gran complejidad, que involucra estados muy alejados del equilibrio y de difícil diagnóstico. Es este proceso el que inicia la deposición por láser pulsado, y es el que de manera directa depende de las características de la radiación láser empleada. En la ablación láser con pulsos largos (nanosegundos o más) hay que considerar además que la duración del propio pulso láser hace que se produzca una interacción adicional entre el láser y el plasma en expansión. Esta interacción no ocurre con pulsos ultracortos (femtosegundos). Además, como ya se mencionó en la Introducción general de este trabajo, los pulsos más cortos típicamente producen temperaturas y

presiones locales mayores que los pulsos largos, para la misma fluencia, ya que la energía se deposita en un intervalo de tiempo inferior a los propios de la difusión térmica.

Tras la ablación, el material ablacionado inicia la **expansión** hacia el sustrato. Durante la expansión de la pluma pueden tener lugar diferentes procesos en el seno de la misma. La irradiación con láseres de alta potencia (10^9 W/cm²) produce una elevada temperatura en la superficie de la muestra y la generación de electrones libres, de modo que los procesos dominantes en las primeras etapas son la absorción óptica en la pluma (si los pulsos láser son suficientemente largos) y la ionización por impacto electrónico de las especies presentes en la pluma.

Con intensidades de irradiación muy por encima del umbral, se generan plumas de elevada densidad, por lo que la probabilidad de colisiones entre las partículas en expansión aumenta. Las colisiones pueden producir la fragmentación de estas partículas, y también su desaceleración, dando lugar a valores de velocidad negativos, pudiendo producir redeposición sobre el blanco inicial. Con al menos tres colisiones por partícula se forma una capa de *Knudsen* cercana a la superficie (del espesor de unos pocos caminos libres medios de las partículas) donde la distribución de velocidades de estas partículas se asemeja a una distribución de Maxwell completa. [25].

En condiciones de irradiación con intensidades cercanas al umbral de ablación, donde se generan plumas menos densas, la distribución de velocidades de las partículas en expansión (suponiendo que no existen colisiones en la pluma), viene dada por “media” distribución de Maxwell, es decir, una distribución con solo velocidades positivas normales a la superficie de la muestra [25].

Si esta expansión se intercepta a uno o varios centímetros de la muestra por un sustrato, éste queda expuesto a un flujo incidente de material ablacionado por un periodo que, en función de las partículas arrancadas, y de sus energías cinéticas, puede ser desde varios microsegundos hasta aproximadamente 1 ms, tras lo cual entra en un periodo de inactividad de aproximadamente 100 ms (asumiendo una frecuencia de repetición de 10 Hz) antes de recibir el siguiente impacto de material ablacionado. Los átomos incidentes sobre el sustrato pueden sufrir diferentes procesos, como la reevaporación, o pueden arrancar átomos ya depositados; las partículas de mayor tamaño pueden sufrir procesos de fragmentación en el impacto

con el sustrato. Sin embargo para que se produzca **deposición** y la consecuente formación de películas y/o estructuras, algunas partículas deben quedar adheridas a la superficie. En función de la energía cinética de las mismas, la deposición puede producirse a través de una suave adsorción sobre la superficie o de una incrustación más violenta que puede llegar a dañar la película ya existente. Si cuando estas moléculas llegan al sustrato son capaces de perder el exceso de energía entonces se agregarán; si por el contrario hay un choque con el sustrato y no se disipa el exceso de energía, pueden fragmentarse o cambiar su trayectoria tras la colisión. Es una característica ventajosa de la técnica de PLD que las partículas suelen llegar al sustrato con energías cinéticas suficientemente altas como para permitir una cierta difusión sobre la superficie, pero insuficientes para producir daños masivos en el material del blanco. Una vez sobre el sustrato, las partículas presentan cierta movilidad (mayor para temperaturas altas), por lo que pueden difundirse o nuclearse con átomos o agregados previamente depositados en el sustrato, o inducir su fragmentación.

Un aumento de la temperatura del sustrato permite que estas partículas superen la barrera de cohesión, favoreciendo su movilidad sobre el sustrato y a la vez su agregación. Aunque el ritmo de crecimiento de los depósitos es relativamente independiente de la temperatura del sustrato, esta temperatura sí tiene influencia sobre la microestructura y la morfología de la película [26]. La homogeneidad de los procesos de adsorción y la nucleación dependen de la propia homogeneidad de la pluma (a distancias más largas del sustrato la pluma se vuelve más homogénea) y de los defectos localizados sobre la superficie del sustrato.

La distribución angular de la pluma es un factor de gran importancia en PLD. Como se explicó en la introducción de este trabajo, la distribución angular de la pluma puede ser descrita por la ecuación $\cos^n(\theta)$, siendo θ el ángulo normal a la superficie. Pues bien: en estas condiciones el perfil del espesor de los depósitos fabricados sobre un sustrato perpendicular a la dirección de propagación de la fuente (la pluma) sigue la ecuación $\cos^{n+3}(\theta)$ [27]. El perfil de espesores de los depósitos está también afectado por el tamaño del haz láser sobre la muestra: es un resultado bien establecido que al aumentar el diámetro de un haz circular (manteniendo constante su densidad de energía), los perfiles presentan una orientación más pronunciada en la dirección perpendicular al sustrato (siempre que el cociente entre el diámetro del haz y la distancia entre la muestra y el sustrato sea mucho menor que la unidad) [28, 29].

La irradiación de una muestra con un número moderadamente bajo de pulsos da lugar a depósitos de nanopartículas aisladas, cuya densidad, como es de esperar, aumenta con el número de pulsos. La irradiación repetida de la muestra con un mayor número de pulsos produce la deposición de mayor cantidad de material sobre el sustrato, lo que favorece que las partículas se unan para formar una película nanoestructurada. Sobre la superficie de esta película pueden formarse agregados de mayor tamaño aislados. El espesor de estas películas depende de la cantidad de material depositado sobre el sustrato y por tanto también del número de pulsos empleados en la irradiación de la muestra.

Existen diferentes procesos de crecimiento de películas delgadas sobre un sustrato [30]. El crecimiento de la película se produce capa a capa cuando la atracción de los átomos del material depositado por el sustrato es mayor que la atracción entre ellos y se puede describir según el modelo de Frank-van der Merwe. Si por el contrario los átomos son más atraídos entre ellos que por el sustrato, el crecimiento se produce mediante la formación de islas y puede ser descrito según el modelo de Volmer-Weber. Un caso intermedio es el crecimiento tipo Stranski-Krastanov, en este modelo se forman islas sobre una capa inicial conocida como *wetting layer*.

5.1.3 Estudios previos de PLD de CdS y ZnS

En la Introducción general de este trabajo de Tesis Doctoral se han descrito los materiales semiconductores CdS y ZnS y sus numerosas aplicaciones, especialmente ópticas y optoelectrónicas. Debido a la sintonizabilidad de sus propiedades a través del control del tamaño de sus nanoestructuras, se han empleado numerosos métodos para sintetizar éstas [31, 32, 33]. En el caso de PLD, en tiempo relativamente reciente se ha demostrado su capacidad para la fabricación de películas finas y nanoestructuras tanto de CdS [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44] como de ZnS [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51], tanto con pulsos de nanosegundos como de femtosegundos. En algunos de estos trabajos se examinan las propiedades de los depósitos en función de las características de la radiación empleada (región espectral, duración de los pulsos, fluencia, etc.). Describiremos en lo que sigue los resultados más notables del trabajo previo en este sentido.

Ullrich y colaboradores han realizado diversos trabajos relacionados con películas de CdS depositadas sobre diferentes sustratos en función de la longitud de onda y la

fluencia láser [35, 52]. Uno de sus primeros estudios se centró en el análisis de estas películas finas de CdS en sustratos de vidrio y cuarzo [53]. Se observó que las propiedades luminiscentes de las películas depositadas dependían fuertemente del sustrato sobre el que se depositaban. Aquellas películas depositadas sobre vidrio presentaban un pico de emisión en el *gap*, alrededor de los 505 nm, mientras que las depositadas sobre cuarzo no presentaban este pico. Este hecho se atribuye a la distorsión de la estequiometría de las películas de CdS sobre el cuarzo. Se investigó también el umbral de transmisión óptica [54] (aproximadamente 514.5 nm) de películas de CdS formadas por ablación láser en el ultravioleta (355 nm) a diferentes fluencias, 2, 4 y 5 J/cm². Se vio que este umbral sufría un cierto desplazamiento hacia el azul al aumentar la fluencia, y que se hacía más abrupto. Este hecho se atribuyó a que al aumentar la fluencia, el eje *c* de la película depositada varía su orientación de perpendicular a paralela respecto a la superficie del sustrato.

Recientemente, B. Ullrich [52] presentó un trabajo de revisión donde se examinaban algunas de las propiedades de películas finas de CdS fabricadas por PLD con ablación ultravioleta (355 nm, pulsos de nanosegundos) y con ablación IR (1064 nm, pulsos de 200 μ s). Se observan en esta comparación fuertes diferencias en la cristalinidad, la orientación preferente, la estequiometría y las microestructuras, que dan lugar a propiedades, en algunos casos, opuestas. Como ejemplo, las películas crecidas por ns-UV-PLD son extremadamente fotosensibles, al contrario que las fabricadas por μ s-IR-PLD. Es notable que por ns-UV-PLD no se observara efecto láser en estas películas, que sí fue observable en las fabricadas por μ s-IR-PLD, y fue atribuido a las microcavidades que aparecen en estas últimas. También las propiedades eléctricas presentaban importantes diferencias. Estas observaciones ponen de manifiesto la relación existente entre los mecanismos que dominan el proceso de ablación propiamente dicho, y las propiedades finales de las muestras fabricadas.

Mucho menos explorados están los efectos de los pulsos láser cortos sobre el proceso de PLD de CdS. La única información disponible es una serie de trabajos recientes, realizados por X.L. Tong y otros autores [41, 42, 43] que examinan la morfología, cristalinidad, composición y propiedades ópticas de depósitos de CdS generados por pulsos de 90 fs sobre sustratos de Si (111) y cuarzo, todos ellos fabricados por fs-PLD empleando un láser en el infrarrojo cercano (800 nm) y a elevadas frecuencias de repetición (1kHz). Es especialmente relevante destacar el estudio realizado en función de la temperatura del blanco, que muestra la mejora en la cristalinidad a mayores

temperaturas, hasta alcanzar una región, en torno a 600 °C, en la que comienza la degradación de la estructura cristalina.

También las películas de ZnS han recibido gran interés por sus numerosas aplicaciones, pero aunque se han utilizado diversos métodos para su fabricación, los procedimientos de PLD son muy escasos. Puede citarse, por ejemplo, el trabajo de McLaughlin y colaboradores [45], que estudiaron las propiedades de películas finas de ZnS fabricadas por ablación láser, donde observaron que la cristalinidad de las películas mejoraba con un tratamiento de annealing a 500 °C y que las intensidades de catodoluminiscencia de las películas y las eficiencias aumentaban con el espesor de las películas.

Más recientemente Cai-feng y colaboradores [50] depositaron películas de ZnS sobre sustratos de Si poroso mediante PLD y observaron una emisión de luz blanca en el espectro de fotoluminiscencia, que provenía de la combinación de las emisiones azul y verde del ZnS y la emisión roja del Si. También investigaron los efectos de la longitud de onda de excitación, la temperatura de crecimiento de las películas y la porosidad del Si sobre los espectros de fotoluminiscencia y determinaron que estos parámetros no tenían una influencia significativa en los espectros de fotoluminiscencia. A nuestro juicio, no existen datos en la literatura sobre fs-PLD de ZnS.

Un campo distinto al explorado en este trabajo de tesis, aunque relacionado, es la generación de nanopartículas por ablación láser en disolución, que también ha recibido un gran interés. Un ejemplo interesante es el de Gong y colaboradores [55], que investigaron el control del tamaño de nanopartículas de CdS generadas por ablación láser con pulsos de femtosegundos en disolución acuosa. Encontraron que eran capaces de generar nanopartículas de tamaños comprendidos entre 2.0 y 8.6 nm simplemente variando la fluencia láser. Además, observaron que la distribución de tamaños de las partículas se hacía más estrecha al disminuir la fluencia láser. Sin ayuda de surfactantes fueron capaces de obtener una disolución coloidal estable con partículas de tamaños homogéneos. Más adelante, estos mismos autores estudiaron en detalle la luminiscencia de estas nanopartículas de CdS en disolución [56].

En este capítulo se presentan los resultados de los estudios de deposición por láser pulsado de los semiconductores CdS y ZnS bajo ablación con pulsos de nanosegundos y femtosegundos en el UV y en el visible. El estudio se centra en analizar la influencia de la duración del pulso así como la longitud de onda de

irradiación sobre las propiedades de los depósitos fabricados. La morfología estructural de los depósitos fue estudiada mediante AFM y ESEM, mientras que su calidad cristalina se investigó mediante XRD. En el caso de la ablación con femtosegundos, además se llevó a cabo un análisis de la estequiometría de los depósitos por XPS, así como de sus propiedades ópticas mediante espectroscopia de absorción y fotoluminiscencia. Los depósitos fabricados con nanosegundos consistieron en películas delgadas de ambos materiales sobre un sustrato a distintas temperaturas, donde se investigó la influencia de la temperatura sobre la morfología de los depósitos. Para ablación con pulsos de femtosegundos se fabricaron depósitos de nanopartículas aisladas así como películas delgadas sobre sustratos a temperatura ambiente.

5.2. Resultados

5.2.1 PLD con pulsos láser de nanosegundos

5.2.1.1 Condiciones experimentales

Los depósitos se fabricaron a partir de la irradiación de muestras sólidas de CdS y ZnS con longitudes de onda ultravioleta (266 nm) y visible (532 nm) con un láser de Nd:YAG (Quantel Brilliant β), descrito en la sección 2.1.2.1.2, con una duración de pulso de 6 ns y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Un esquema experimental típico para la Deposición por Láser Pulsado es el que aparece en la sección 2.4.1 del capítulo Sistemas Experimentales.

La irradiación y la deposición se llevaron a cabo en la cámara descrita en la sección 2.2.3 del capítulo de sistemas experimentales, utilizando un vacío igual a 6×10^{-5} Pa. Los depósitos fueron fabricados con 72.000 pulsos láser de ablación (equivalente a 2 horas de deposición) y con fluencias de ablación de hasta 1 J/cm^2 . Con el fin de fabricar depósitos bajo condiciones análogas para las diferentes longitudes de onda de irradiación, la fluencia de ablación en ambos casos fue la equivalente a cinco veces el umbral de ablación para cada longitud de onda.

Las muestras de CdS y ZnS y los sustratos de Si (100) fueron preparados como se detalla en la sección 2.1.4 del capítulo de sistemas experimentales. Las modificaciones inducidas en las muestras debido a la irradiación fueron observadas mediante microscopia óptica (Leica, S8APO) con un objetivo 160x y una cámara CCD.

La deposición se llevó a cabo con sustratos a temperatura ambiente de 25°C y a 450°C.

Durante la producción de los depósitos se registró *in situ* la emisión óptica espontánea de la pluma en el rango de 250-800 nm con ayuda de una lente de 7 cm de distancia focal, un monocromador con una red de difracción de 1200 líneas/mm y una ICCD (sistemas descritos en la sección 2.2.4).

En la caracterización *ex situ* de los depósitos se emplearon diferentes equipos que fueron ya descritos en la sección 2.4.2. La estructura superficial fue investigada por ESEM con un microscopio Philips XL30 y por AFM mediante un microscopio Nanoscope III A Multimode, Veeco, mientras que la cristalinidad de los depósitos se estudió por XRD con un equipo PANalytical XPert PRO MRD utilizando la línea Cu K_α (1.54 Å) en la configuración $\theta/2\theta$.

En este trabajo se depositaron dos muestras en cada una de las condiciones seleccionadas. Quisimos analizar los dos semiconductores en estudio (CdS y ZnS), dos regiones espectrales diferentes (visible a 532 nm y ultravioleta a 266 nm), y con sustratos a dos temperaturas (25°C y 450°C). En total, esto supone 8 condiciones, de modo que se depositaron 16 muestras.

5.2.1.2 Morfología (ESEM y AFM)

La exploración de la superficie de los depósitos se realizó mediante ESEM y AFM. En esta exploración, tal como se mostrará a continuación, se pusieron de manifiesto diferencias morfológicas importantes entre las dos longitudes de onda de ablación y, en menor medida, entre los dos semiconductores estudiados.

En las imágenes **ESEM** de ambos materiales fabricados con ablación UV a 25°C y 450°C se observó que éstos están formados por una película fina nanoestructurada sin agregados de mayor tamaño superpuestos. En la Figura 1 se muestran dos imágenes ESEM obtenidas para CdS y ZnS en irradiación ultravioleta donde se hace patente la ausencia de agregados.

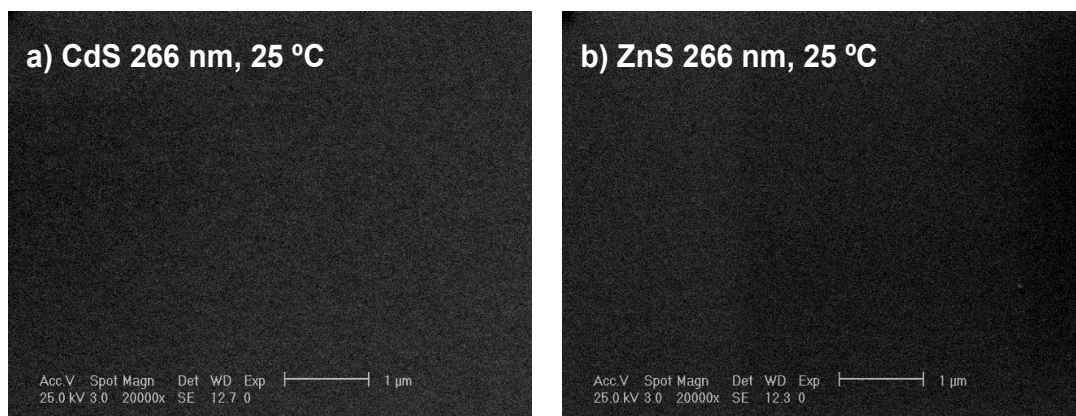


Figura 1 Imágenes ESEM de la superficie de depósitos de a) CdS y b) ZnS fabricados bajo irradiación a 266 nm y a una temperatura de 25 °C.

Esta ausencia de agregados en condiciones de irradiación UV se mantiene independientemente de la temperatura, mostrando las imágenes ESEM correspondientes a sustratos calentados a 450 °C un aspecto muy similar a los de la Figura 1. Por el contrario, los depósitos de ambos materiales fabricados por irradiación en el visible a 532 nm están formados por una película fina que a su vez presenta agregados superpuestos. Los datos cuantitativos referentes a estos agregados pueden verse en la Tabla 1 que aparece al final de este apartado. La Figura 2 muestra estos agregados para muestras de CdS y ZnS fabricadas a 532 nm con sustratos calentados.

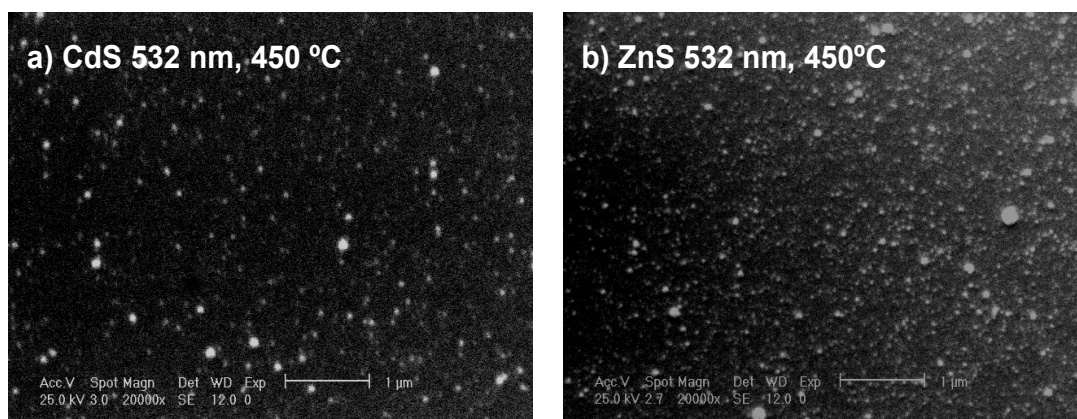


Figura 2 Imágenes ESEM de la superficie de depósitos de a) CdS y b) ZnS fabricados bajo irradiación a 532 nm y a una temperatura de 450 °C.

Como puede verse en la Figura 2, para condiciones similares se observó una mayor densidad de agregados en ZnS que en CdS. Además, aunque los tamaños promedio

son prácticamente equivalentes, aparecen agregados con una distribución de tamaños más homogénea en el caso de CdS que en el de ZnS, donde se aprecia un alto número de partículas de menor tamaño junto con algunas partículas de tamaño superior.

En CdS se estudió específicamente el comportamiento de los agregados con la temperatura y se observaron cambios importantes que se muestran en la Figura 3. En ella se muestra cómo para un depósito de CdS fabricado en el visible, la densidad de agregados es notablemente mayor (aproximadamente un factor de 2) al aumentar la temperatura del sustrato de 25°C a 450°C, manteniéndose en cambio sus tamaños promedio en torno a los 100 nm.

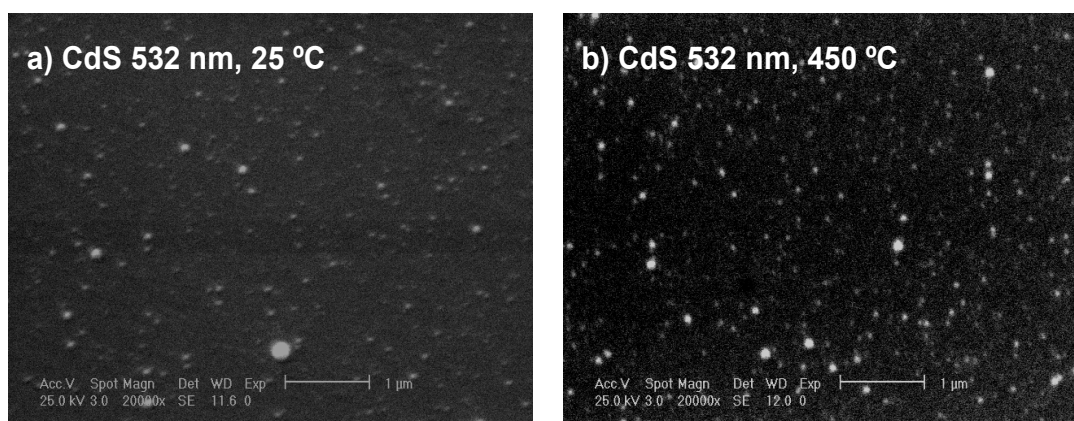


Figura 3 Imágenes ESEM de la superficie de depósitos de CdS fabricados bajo irradiación a 532 nm y a una temperatura de a) 25°C y b) 450 °C.

Los tamaños de los agregados para cada material irradiado a ambas longitudes de onda se calcularon mediante el programa *ImageJ* (*Image Processing and Analysis in Java*, programa de *software* libre de tratamiento de imágenes, descargable en <http://rsbweb.nih.gov/ij/>) a través de la medida del área de todos los agregados presentes en una determinada superficie. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Todos los depósitos fabricados en el ultravioleta y en el visible están formados por una película fina de partículas de escala nanométrica. Para analizar en detalle esta película, se investigó la estructura de los depósitos mediante análisis de las imágenes **AFM** en áreas libres de los agregados. El software empleado para llevar a cabo el análisis fue el programa SPIP (*Scanning Probe Image Processor*, de la casa *Image Metrology*) utilizando un método de segmentación *watershed* que se describe más

adelante. Puesto que no ha sido posible analizar las imágenes ESEM y AFM con el mismo software, existe una cierta discontinuidad en la medida de los tamaños de los agregados y las nanopartículas que forman la película. Esta discontinuidad en los métodos de análisis no permite determinar completamente si se trata de una misma población de partículas o por el contrario de dos poblaciones diferentes. En estas condiciones la clasificación en dos tipos de estructuras puede considerarse algo artificial, aunque se mantendrá por conveniencia.

En la Figura 4 se muestra la topografía AFM en 3D de uno de los depósitos de CdS fabricados en el ultravioleta. Hay que tener en cuenta que esta topografía no es real, ya que la perspectiva no es isométrica, y el eje z se muestra dilatado (véase que la amplitud total en z se sitúa alrededor de los 6 nm, mientras que en x o en y se representan en total 1000 nm). En definitiva, si representáramos las estructuras con escalas comparables en las tres dimensiones, observaríamos elipsoides oblatos, es decir, estructuras similares a “lentejas”. Por ello, es preciso realizar un estudio de diámetros por un lado, y de alturas por otro.

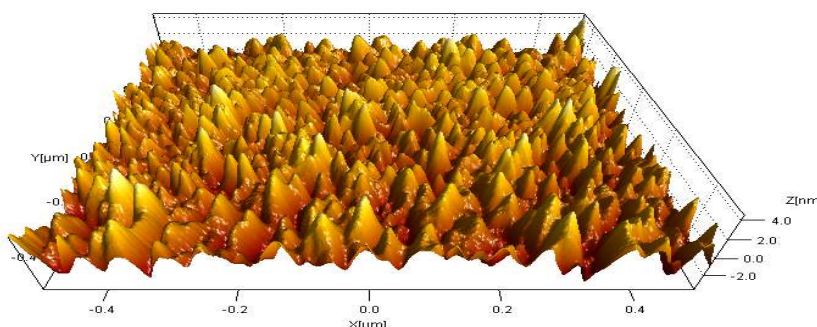


Figura 4 Topografía en tres dimensiones obtenida por AFM ($1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$) de un depósito de CdS por irradiación a 266 nm y una temperatura de sustrato de 25°C. Nótese que la escala vertical es mucho menor que la horizontal, de modo que el relieve presenta una apariencia mucho más pronunciada que en la realidad.

La Figura 5 muestra la topografía AFM (en 2D) del depósito de CdS mostrado en la Figura 4 obtenido bajo irradiación UV. Este depósito presenta una distribución de tamaños homogénea, es decir, la desviación del tamaño de las estructuras nanométricas respecto al tamaño medio es baja.

A partir de las imágenes AFM se calculó la distribución de tamaños de las nanopartículas que forman las películas. El método de segmentación *watershed packed features* que aplica el programa SPIP permite estimar el tamaño de estas

nanopartículas mediante detección automática de las mismas. El método considera como partículas a todas aquellas estructuras cuya altura es superior a la de una superficie que se usa como referencia. El modo de *packed features* se utiliza cuando en la imagen aparecen muchas estructuras adyacentes, o superpuestas. El método de la segmentación *watershed*, analiza la superficie como si se tratara de un determinado relieve al que cae agua de lluvia. Cada región de acumulación de agua se considera un "valle" diferente. En este modo, el método detecta regiones hundidas, de manera que, para detectar partículas, se invierte la imagen verticalmente.

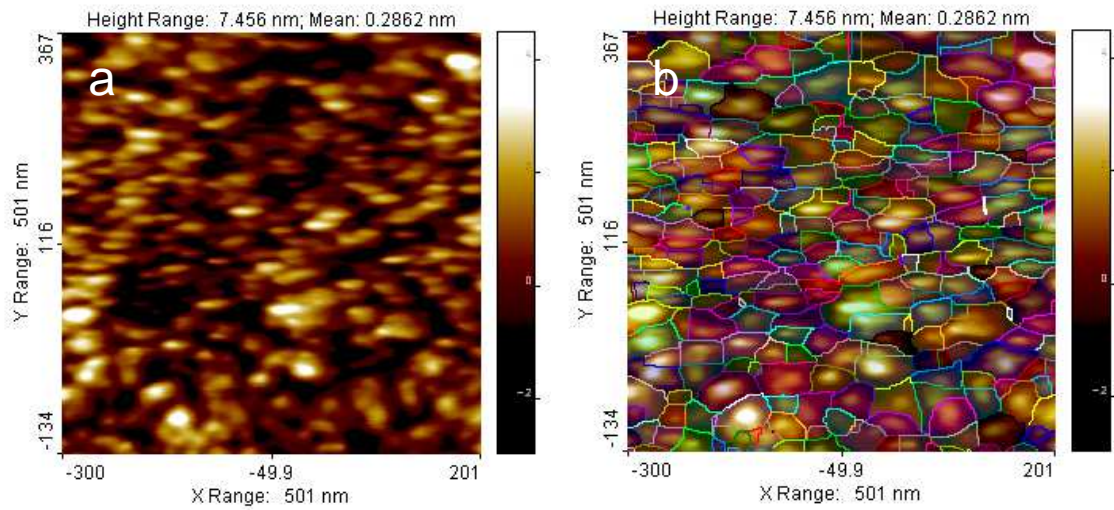


Figura 5 Imagen AFM de la topografía de 500 x 500 nm de un depósito de nanopartículas ensambladas de CdS fabricadas a 266 nm y 25°C (a) y la misma imagen después de ser analizada con el programa SPIP 6.0.1 mediante el método de segmentación *watershed packed features* (b).

Los diámetros de las nanopartículas ensambladas se calcularon a partir de los histogramas de frecuencias, los cuales fueron ajustados a una distribución log-normal, cuya ecuación es la siguiente:

$$y = \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} e^{-\frac{\left(\ln \frac{x}{x_c}\right)^2}{2w^2}} \quad (1)$$

donde A es el área, w la desviación estándar y x_c la mediana. La función log-normal corresponde con la distribución de probabilidad de una variable cuyo logaritmo tiene una distribución normal, y es la distribución de probabilidad esperada para variables que son el producto de un número elevado de otras variables con similares

distribuciones. Se emplea a menudo para describir histogramas de tamaños de partículas resultantes de agregación de partículas más pequeñas [57, 58].

Comenzaremos por el examen AFM de las muestras de CdS. La **irradiación UV de CdS** de depósitos sobre sustratos a temperatura ambiente produce depósitos con una topografía típica como la que ya se mostró en las Figuras 4 y 5. Aparecen multitud de nanopartículas con una distribución de diámetros centrada en las proximidades de 30 nm. En la Figura 6 se muestra el histograma que se obtuvo en el caso de nanopartículas de CdS a 25°C. Los valores de los diámetros obtenidos se muestran en la Tabla 1.

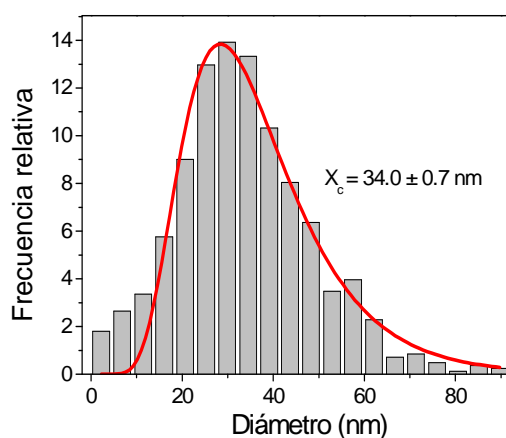


Figura 6 Histograma de frecuencias de los diámetros de las nanopartículas ensambladas en películas de CdS fabricadas a 266 nm y 25°C. La línea continua representa el ajuste log-normal.

El histograma pone de manifiesto una distribución de tamaños con cierta homogeneidad, que fue lo que se observó en la topografía 3D de la Figura 4.

En la **irradiación visible** de los depósitos de **CdS** aparecen algunas estructuras de mayor tamaño que en la irradiación a 266 nm, como ya se mostró en las imágenes ESEM. En la Figura 7 aparecen numerosos picos prominentes correspondientes a estructuras de mayor tamaño. En este caso observamos elevaciones de hasta 20 nm, mucho mayores que lo que se observaba en la Figura 4, correspondiente a irradiación UV. La elección de una escala que permite la visualización de estas estructuras mayores dificulta la observación de la estructura nanométrica de menor escala en este caso.

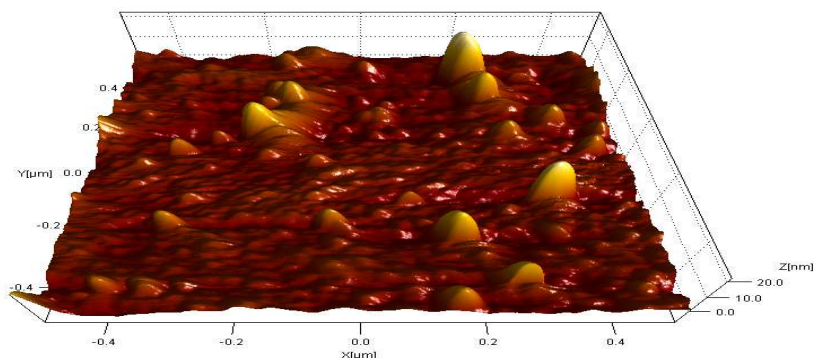


Figura 7 Topografía en tres dimensiones obtenida por AFM ($1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$) de un depósito de CdS fabricado bajo irradiación a 532 nm y a una temperatura de sustrato de 25 °C. Nótese que la escala del eje z no es comparable a la de los ejes x e y.

En el caso de la irradiación visible, la línea que separa las nanoestructuras de los llamados agregados no es clara; además, como se mencionó anteriormente, existe una cierta discontinuidad en los métodos de análisis. Estas nanopartículas presentan tamaños en torno a los 70 nm, mientras que los agregados que se observaban por ESEM presentan tamaños en torno a los 100-150 nm.

Es un resultado claro de este trabajo que por irradiación UV de CdS, los depósitos presentan unas estructuras nanométricas de gran homogeneidad sobre el plano, y con alturas en torno a los 4 nm. En las condiciones en que se realizaron los experimentos, con un número de pulsos suficientemente elevado como para cubrir toda la superficie, puede afirmarse que se produce una película nanoestructurada cuya rugosidad superficial es la descrita. En cambio, en la irradiación visible la distribución de tamaños es mucho menos homogénea, ya que aparecen partículas con tamaños mayores tanto en x e y como en altura, llegando algunas hasta los 20 nm el eje z. El resultado de esta irradiación es por tanto una película nanoestructurada con partículas mayores superpuestas, creando rugosidad a distintas escalas de tamaño.

El tamaño medio de estas nanopartículas fabricadas a 532 nm experimenta un cierto aumento con la temperatura del sustrato, como se puede apreciar en la Figura 8:

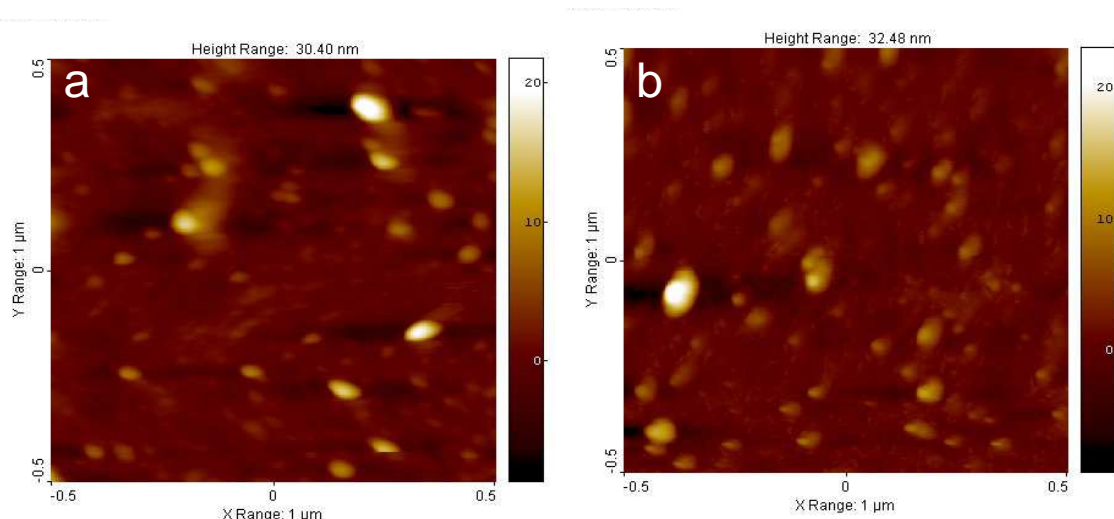


Figura 8 Topografías en dos dimensiones AFM ($1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$) de nanoestructuras de CdS fabricadas bajo irradiación a 532 nm con una temperatura de sustrato de a) 25°C y b) 450 °C.

Aunque a simple vista en la Figura 8 no se aprecia fácilmente el aumento del diámetro medio de las nanopartículas fabricadas a 532 nm a mayor temperatura, los histogramas de frecuencia parecen corroborar este hecho (Figura 9).

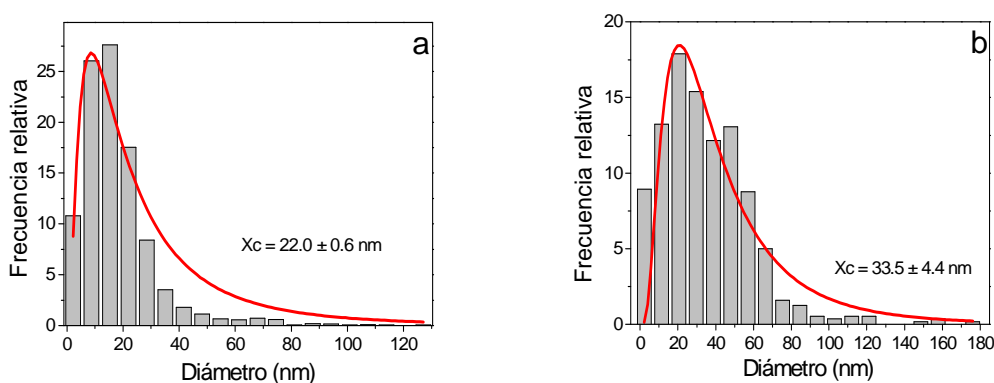


Figura 9 Histograma de frecuencias de los diámetros de las nanopartículas ensambladas en películas de CdS fabricadas a 532 nm y (a) 25°C y (b) 450°C. La línea continua representa el ajuste log-normal.

Mostraremos a continuación los resultados obtenidos para ZnS. En este caso, la **ablación UV de ZnS** a temperatura ambiente da lugar a nanopartículas de tamaño similar a las de CdS fabricadas en condiciones análogas. Puede verse un ejemplo en la Figura 10, que corresponde a un caso en el que los diámetros medios observados fueron de unos 27 nm.

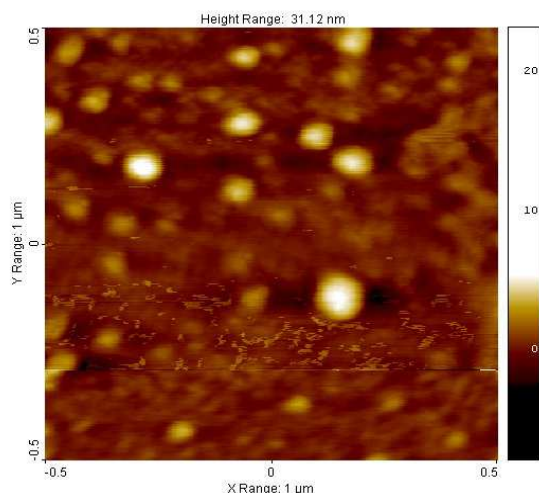


Figura 10 Topografía en dos dimensiones obtenido por AFM ($1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$) de un depósito de ZnS fabricado bajo irradiación a 266 nm y temperatura de sustrato de 25°C.

Si se compara el depósito de ZnS de la Figura 10 con el de CdS de la Figura 5, se observa que en el caso de ZnS aparecen algunas partículas de mayor tamaño que para CdS (distribución de tamaños menos homogénea), si bien el tamaño medio estimado es similar. Se construyeron para ZnS todos los histogramas de distribución de diámetros a partir de las topografías AFM. La Figura 11 muestra como ejemplo el histograma de frecuencias para un depósito de ZnS fabricado bajo irradiación a 266 nm y a una temperatura de 450°C.

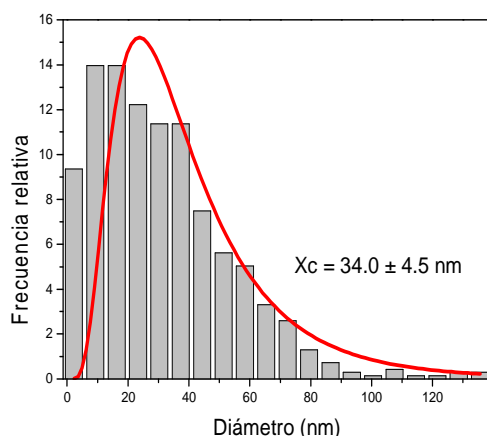


Figura 11 Histograma de diámetros de nanopartículas de ZnS fabricadas bajo irradiación a 266 nm y 450 °C.

En comparación con el valor obtenido para el diámetro medio de las nanopartículas fabricadas por irradiación UV de ZnS a temperatura ambiente (27 nm), puede verse

que el aumento de la temperatura del sustrato provoca un ligero aumento del diámetro, que consideramos prácticamente compatible con el error, ya que se sitúa a 450° en 34 nm.

Estos mismos valores de diámetros medios en torno a 30 nm fueron los registrados para los depósitos generados por **ablación visible de ZnS**, como puede verse en la Figura 12a. En cambio, se apreció un cambio significativo al calentar el sustrato durante la irradiación en el visible. En la Figura 12 se muestran dos depósitos de ZnS donde se observa que a 450°C el tamaño de estas nanopartículas es significativamente mayor (casi 60 nm de diámetro medio) que en el caso de las nanopartículas depositadas a 25°C .

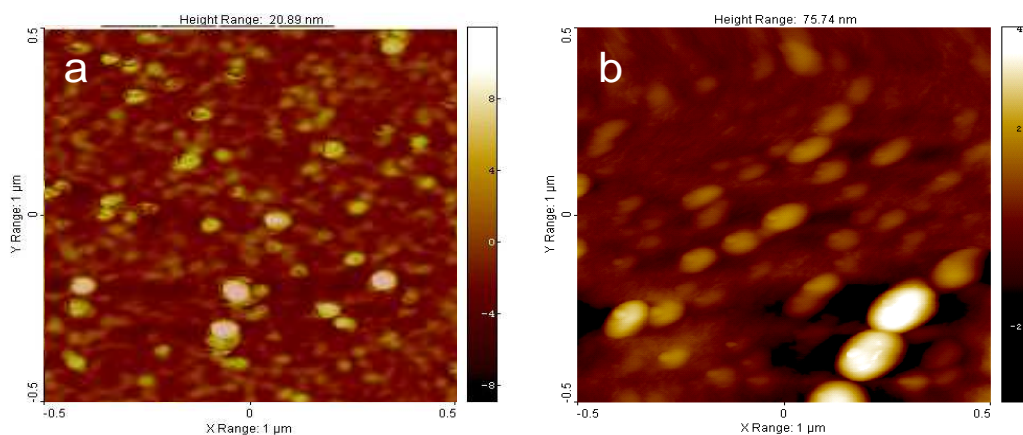


Figura 12 Topografías en dos dimensiones obtenidas por AFM ($1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$) de depósitos de ZnS fabricados a) por irradiación a 532 nm y temperatura de sustrato de 25°C , y b) por irradiación a 532 nm y temperatura de sustrato de 450°C .

Los resultados muestran que, a temperatura ambiente, la ablación de ZnS a 532 nm produce nanopartículas de tamaño similar a las detectadas en los depósitos fabricados a 266 nm (que apenas dependen de la temperatura). En cambio, el tamaño de las nanopartículas fabricadas en el visible a 450°C presenta un notable incremento, siendo su diámetro prácticamente el doble (ver Tabla 1). En CdS también se observó un comportamiento análogo, esto es, que el diámetro de las nanoestructuras generadas en el visible es sensible a los cambios en la temperatura del sustrato (ver Figura 8), aunque en este caso los cambios son menos significativos. Los resultados obtenidos de los análisis ESEM y AFM en cuanto a los tamaños típicos de las estructuras obtenidas están recogidos en la Tabla 1:

Material λ (nm)	Temperatura sustrato ($^{\circ}\text{C}$)	Tamaño medio nanopartícula $\pm 10\%$ (nm)	Tamaño medio/densidad agregados (nm/ μm^{-2})
CdS 266	25	34	0
	450	-	0
CdS 532	25	22	100 / 10
	450	33.5	120 / 20
ZnS 266	25	27	0
	450	34	0
ZnS 532	25	29	-
	450	57	150 / 45

Tabla 1 Dimensiones de las nanopartículas y de los agregados CdS y ZnS obtenidos por ablación con pulsos láser de nanosegundos en el visible (532 nm) y en el ultravioleta (266 nm). Los errores en los valores se sitúan en torno al 10%.

Además de la determinación de los tamaños de las nanoestructuras observadas en los depósitos, se midió, a partir de las imágenes AFM, el **espesor de los depósitos**. Para ello, se examinó el límite que separa la zona depositada de la zona limpia. Este procedimiento es posible porque el límite se debe a la interposición de una máscara sobre el sustrato, de modo que la separación es nítida. Los perfiles de las imágenes AFM de los depósitos de CdS fabricados a 266 nm ponen de manifiesto una vez más, que no existen agregados, sino que los depósitos están formados por una película uniforme de unos 100 nm de espesor y con una rugosidad en la escala de unos pocos nanómetros (Figura 13a). Se observó un aumento del espesor de las películas al aumentar la temperatura del sustrato. Por contra, los perfiles correspondientes a depósitos fabricados en el visible sí muestran numerosos picos correspondientes a la existencia de agregados de mayor tamaño. Hay que hacer notar que los picos que se observan en estos perfiles no corresponden a una sola nanopartícula, sino que poseen estructura y además han sido tomados con una menor resolución que las imágenes AFM.

En la Figura 13 se muestran tres perfiles de depósitos de CdS fabricados en distintas condiciones.

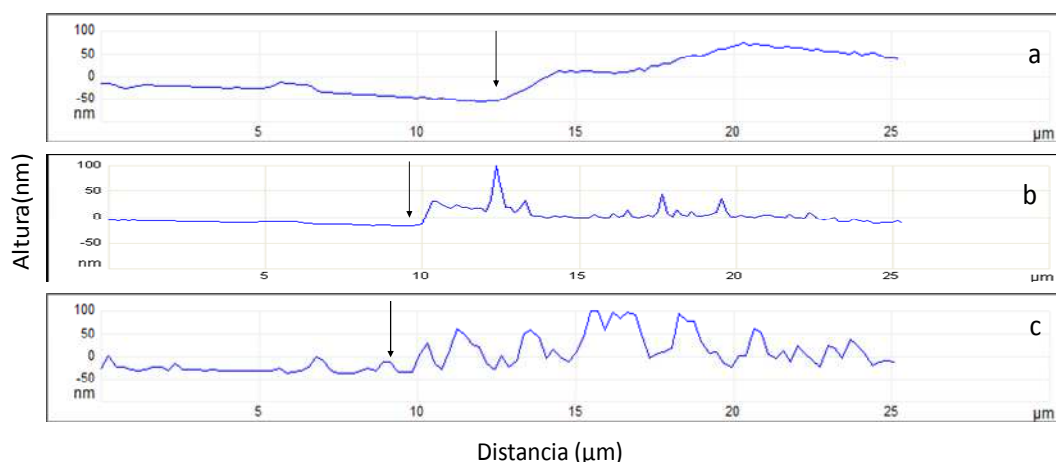


Figura 13 Perfiles horizontales de la topografía a gran escala de la región límite de depósitos de CdS fabricados a: a) 266 nm y 450°C, b) 532 nm y 25°C y c) 532 nm y 450°C. La flecha indica la posición del límite entre la zona depositada y la zona limpia.

Los depósitos de CdS fabricados en el UV carecen de agregados; su espesor pone de manifiesto la existencia de una película nanoestructurada de unos 100 nm de espesor. Sin embargo, los espesores de los depósitos fabricados en el visible revelan la existencia de una película nanoestructurada, sobre la que existen, superpuestos, un conjunto de agregados mayores. El número y dimensiones de estos agregados aumentan con la temperatura del sustrato, como se observa en los paneles 13b y 13c.

En el caso de ZnS, los depósitos fabricados en el UV también carecen de agregados. El espesor de los depósitos, al igual que ocurría con CdS, aumenta con la temperatura. En la Figura 14 se pueden comparar dos depósitos de ZnS fabricados a las dos longitudes de onda:

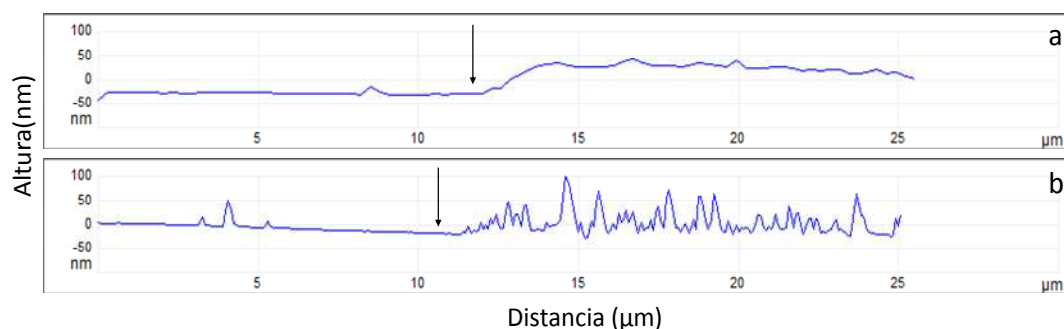


Figura 14 Perfiles horizontales de la topografía a gran escala de los depósitos de ZnS fabricados a una temperatura de sustrato de 450 °C y a: a) 266 nm y b) 532 nm. La flecha indica el borde entre la zona depositada y la zona limpia del sustrato.

Los espesores de depósitos de ZnS presentaron una estructura similar a los de CdS: bajo irradiación UV estos perfiles revelan una capa nanoestructurada con ausencia de agregados, mientras que en el visible aparecen agregados de mayor tamaño.

Estos perfiles revelan la existencia de dos tipos de estructuras en función de la longitud de onda de irradiación y confirman la tendencia ya mostrada con las imágenes ESEM y AFM. A 266 nm los depósitos no poseen agregados mientras que a 532 nm sí se detectan numerosos agregados. Los perfiles topográficos revelan que en ablación visible los depósitos están constituidos por una película con espesores en torno a los 25 nm para CdS y los 10 nm para ZnS con agregados superpuestos. En la irradiación UV estos valores son mayores, aproximadamente 75 nm para CdS y 40 nm para ZnS. En cualquier caso, el espesor de la capa producida puede medirse con mayor precisión con AFM para ablación UV que para ablación visible, porque en este caso se encuentra un claro cambio en la región entre el depósito y el sustrato. No se observó una tendencia clara del valor de los espesores con la temperatura.

5.2.1.3 Cristalinidad (XRD)

La calidad cristalina y la composición de los depósitos se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (XRD), técnica que permitió obtener los difractogramas de las muestras crecidas sobre los sustratos. En el caso de CdS, la Figura 15 muestra en su parte inferior (color verde) el análisis XRD de la muestra original, que presenta picos a los ángulos 2θ (siendo θ el ángulo de Bragg): 24.8° , 26.5° , 28.2° , 36.6° , 43.7° , 47.9° , 51.9° , 52.8° , 54.6° y 58.3° que son asignados a las reflexiones (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004) y (202) respectivamente. Este patrón es característico de una estructura hexagonal policristalina (wurtzita W) del CdS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 77-2306). La barra naranja de la parte inferior del difractograma indica la posición de los picos del patrón hexagonal del CdS, perfectamente coincidentes con lo observado para la muestra original, mientras que la barra fucsia de la parte superior indicaría la posición de los picos del patrón cúbico (solo observado en nanoestructuras de CdS, y no en su forma masiva), situados a 26.5° (111), 30.7° (200), 44.0° (220), 52.2° (311) y 54.7° (222), (Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 21-829). Mostramos en la Figura 15 en otros colores los difractogramas correspondientes a las películas nanoestructuradas crecidas en tres condiciones de ablación diferentes, indicadas sobre la figura. En la ablación UV aparecen diferencias importantes en función de la

temperatura del sustrato. Como puede verse, a temperatura ambiente la señal XRD no llega a presentar estructuras. Es posible que los depósitos en estas condiciones sean predominantemente amorfos, aunque no podemos descartar totalmente que la ausencia de señal sea debida al escaso espesor de la película. A 450°C sí aparecen dos picos claros, a 26.5° y 47.9°, asignables a las reflexiones (002) y (103) de la wurtzita. Estas mismas reflexiones son las observadas bajo ablación en el visible, tanto a 25°C como a 450°C. La predominancia de las reflexiones W(002) y W(103) indica una orientación perpendicular preferente del eje c [41] que también se observa en las nanopartículas de CdS fabricadas por procesos químicos [59] y en películas de nanopartículas de CdS ensambladas producidas por PLD de femtosegundos [44].

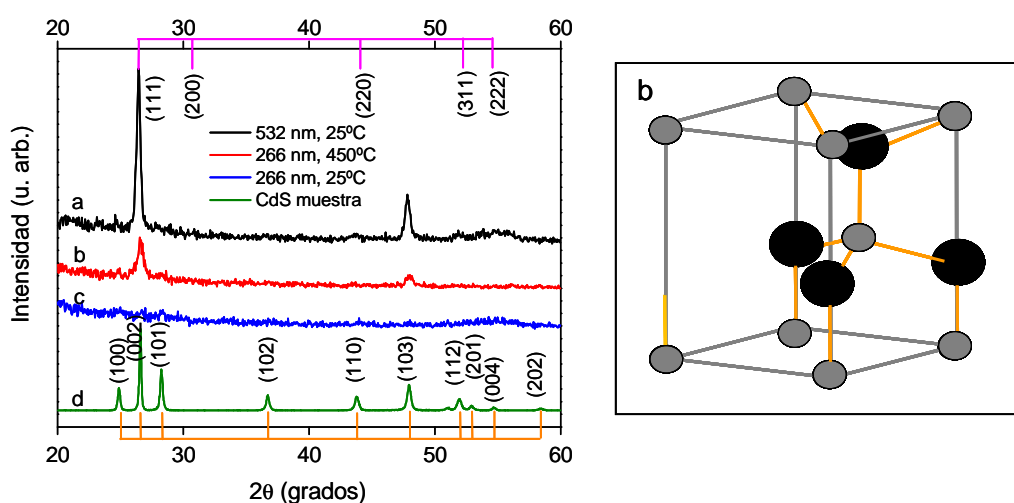


Figura 15 (a) Patrones XRD de CdS: películas fabricadas por PLD ns a 532 nm y 25 °C (a), a 266 nm y 450 °C (b) y a 266 nm y 25 °C (c) y muestra de partida (d). La barra naranja en la parte inferior de los difractogramas indica el patrón hexagonal, y la barra fucsia en la parte superior, el patrón cúbico. (b) Estructura hexagonal tipo wurtzita: las esferas negras representan átomos de Cd y las esferas grises átomos de S.

En la Figura 16 mostramos la información equivalente para el ZnS. La muestra original presenta una estructura cristalina cúbica, con reflexiones a los ángulos 2θ en 28.6°, 33.3°, 47.7° y 56.4°, asignables a los planos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. Este patrón corresponde a una estructura policristalina cúbica (esfalerita S) (Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 5-566). En las tres condiciones que mostramos, que son las mismas que las mostradas para CdS, el nivel de señal sigue la misma tendencia, siendo apenas detectable un difractograma resuelto para las muestras crecidas a 266 nm y a temperatura ambiente. Al igual que en el caso anterior, se mantiene la incertidumbre respecto a si esto se debe a que las películas son en parte amorfas, o a que la cantidad de material depositado es escasa.

En las otras condiciones (266 nm, 450°C, y 532 nm, 25°C) sí son apreciables con claridad los picos correspondientes a la estructura cúbica. Los patrones hexagonales de ZnS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 36-1450) presentarían picos de difracción principales a ángulos 2θ de 26.9°, 28.4°, 30.5°, 39.6°, 48.2°, 51.7° y 56.2° correspondientes a los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112).

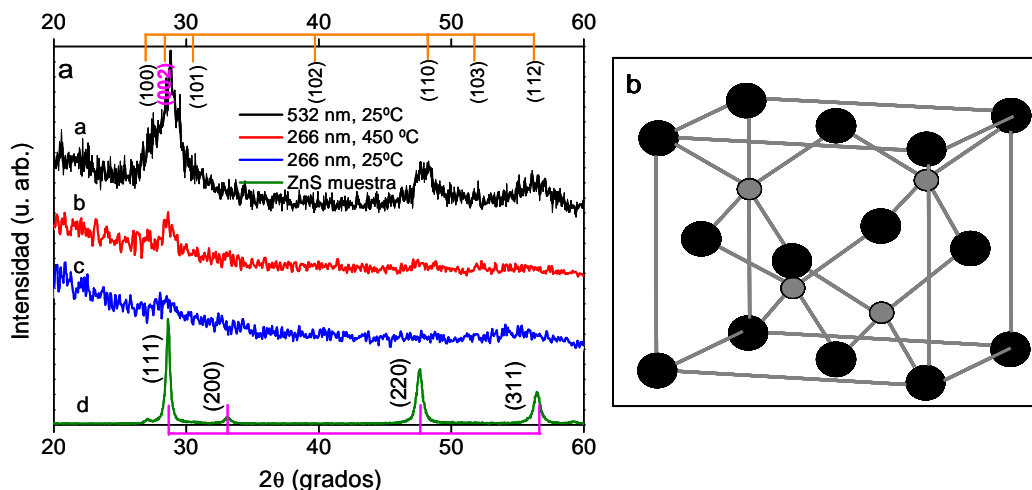


Figura 16 (a) Patrones XRD de ZnS: películas fabricadas por PLD ns a 532 nm y 25 °C (a), a 266 nm a 450 °C (b) y a 266 nm y 25 °C (c) y muestra de partida (d). La barra naranja en la parte superior de los difractogramas indica el patrón hexagonal, y la barra fucsia en la parte inferior, el patrón cúbico. (b) Estructura cúbica tipo blenda de zinc. Las esferas negras representan átomos de Zn y las esferas grises átomos de S.

La cristalinidad de los depósitos de ZnS sigue una tendencia similar a la de CdS en relación a la dependencia con la longitud de onda de ablación y la temperatura del sustrato. En la mayoría de las películas fabricadas en el UV a temperatura ambiente el patrón de difracción es apenas medible, lo cual puede corresponder a que la estructura sea amorfa, o a que la cantidad total de material depositado sea insuficiente. En cambio, a 450 °C los picos de difracción son claramente medibles, lo cual indica que existe fase cristalina. En este último caso los depósitos presentan una estructura análoga a la muestra original, de tipo cúbico. Los resultados parecen indicar que la cristalinidad de los depósitos fabricados a 266 nm puede ser mejorada aumentando la temperatura del sustrato [60], lo que se puede explicar considerando en detalle el crecimiento de la película por PLD en vacío y teniendo en cuenta que la temperatura facilita la movilidad y la reestructuración del material depositado.

Algunos estudios indican que las nanoestructuras de ZnS de menor tamaño son termodinámicamente más estables en forma de wurtzita que de esfalerita. La energía

de activación a estas escalas es tan baja que implica un mecanismo de transformación de fase distinto para nanopartículas de tamaños inferiores a los 20 nm, lo que explica que la wurtzita sea la estructura más estable para nanoestructuras de estos tamaños [61]. En este trabajo no se ha observado evidencia de este fenómeno. Si bien es cierto que las nanoestructuras típicas observadas poseen diámetros en torno a 30 nm o superiores, sus alturas promedio poseen valores inferiores, típicamente entre 4 y 10 nm, de modo que la observación de ZnS como wurtzita no podía descartarse en principio.

En cuanto a la información que puede proporcionar el difractograma respecto a los dominios cristalinos, se empleó la Ley de Scherrer para estimar el tamaño de los mismos. Como ya se indicó anteriormente, esta ley relaciona la anchura de los picos XRD con el tamaño promedio de los dominios cristalinos, D , según:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\text{CuK}\alpha = 0.154 \text{ nm}$) y B es la anchura a media altura (FWHM) (en radianes) del pico de difracción. Los valores estimados se presentan en la Tabla 2, obteniéndose en todos los casos de depósitos PLD tamaños en la región 10-20 nm, es decir, inferiores a los dominios cristalinos estimados para las muestras originales, cuyo tamaño está en torno a los 50 nm. Los tamaños de los dominios estimados por la ley de Scherrer (que, como ya se dijo, constituyen un límite inferior), son solo ligeramente inferiores a los diámetros promedio obtenidos para las nanopartículas en la caracterización morfológica (en torno a 30-50 nm).

A falta de una caracterización como la Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM por sus siglas en inglés) que permite obtener imágenes de los planos cristalinos y estudiar su organización a escalas inferiores a la nanopartícula [62], el estudio no resulta concluyente respecto a si las nanopartículas depositadas son monocristalinas.

En la Tabla 2 se resumen los datos obtenidos en los análisis sobre la cristalinidad de los depósitos por XRD:

Material λ (nm)	Temperatura sustrato (°C)	Cristalinidad	Tamaño dominio cristalino estimado (nm)
CdS 266	25	Amorfo/insuficiente espesor	-
	450	Hexagonal- cúbico	15
CdS 532	25	Hexagonal- cúbico	23
	450	-	-
ZnS 266	25	Cúbico-amorfo	-
	450	Cúbico	10
ZnS 532	25	Cúbico	10
	450	-	-

Tabla 2 Resultados sobre la cristalinidad y el tamaño del dominio cristalino, estimado según la ley de Scherrer, de los depósitos de CdS y ZnS fabricados en el UV y el visible a 25°C y 450°C.

La información estructural obtenida por XRD indica que el aumento de la temperatura del sustrato aumenta la cristalinidad de las películas de nanopartículas fabricadas en ablación UV. Esto está relacionado con el aumento de la movilidad y la difusión de las especies depositadas sobre la superficie del sustrato que permite la orientación del material en una conformación cristalina.

5.2.2 PLD con pulsos láser de femtosegundos

En este apartado mostraremos resultados de experimentos de deposición por láser pulsado de los semiconductores CdS y ZnS con pulsos láser de duraciones en el rango de los femtosegundos. En la ablación con pulsos de nanosegundos, mostrada en la sección anterior, antes de la finalización del pulso, el sistema irradiado reacciona generando un plasma, por lo que se produce la interacción entre dicho plasma y el pulso láser; sin embargo, en la irradiación con pulsos de femtosegundos esta interacción no tiene lugar, ya que la duración del pulso es inferior al tiempo de formación del plasma.

Por otra parte, en la escala de tiempo de los femtosegundos, para energías por pulso similares, la intensidad láser a la que se somete a la muestra es mucho mayor, de modo que se produce el confinamiento de importantes cantidades de energía en un tiempo muy corto, lo cual conduce a la materia a un estado muy alejado del equilibrio y a una temperatura muy superior al límite termodinámico para la estabilidad sólido/líquido, dando lugar a la eyección de material desde la muestra.

El trabajo aquí presentado se centró en examinar los efectos de la longitud de onda del láser de ablación y de la fluencia de la irradiación láser sobre las propiedades de las muestras depositadas, especialmente los tamaños de las nanopartículas aisladas y las propiedades morfológicas, composicionales y estructurales de las películas.

5.2.2.1 Condiciones experimentales

En este trabajo se han fabricado depósitos nanoestructurados de CdS y ZnS sobre sustratos de Si (100), vidrio y mica, por ablación láser en vacío de muestras sinterizadas de CdS y ZnS utilizando pulsos láser de 300 fs y longitudes de onda de 527 y 263 nm (segundo y cuarto armónico de un láser de Nd: vidrio). Las muestras fueron preparadas como se detalla en la sección 2.1.4 del Capítulo 2 y el proceso se realizó en todos los casos a una temperatura de 25°C.

Se fabricaron depósitos de nanopartículas aisladas y de películas finas sobre distintos sustratos. Aunque se ha observado en ciertos casos una influencia notable del sustrato en las características del material depositado [63, 64], en nuestro caso podemos considerar que el efecto es pequeño.

Los depósitos de nanopartículas aisladas fueron preparados sobre sustratos de mica utilizando un número de pulsos láser entre 300 y 2.1×10^4 a 33 Hz. Se emplearon sustratos de mica debido a que este material presenta una superficie que facilita el estudio de las características superficiales de los depósitos, mientras que los sustratos de vidrio se emplearon para las medidas de absorción, ya que este material no absorbe en el rango explorado de longitudes de onda. Las películas finas fueron depositadas sobre sustratos de Si (100) y vidrio y fueron producidas con aproximadamente 1.2×10^5 pulsos láser a 33 Hz. El rango de energías de ablación empleadas fue de 130 - 850 μJ por pulso. Dado que los umbrales de ablación estimados para CdS fueron de aproximadamente 0.3 J/cm² y 0.15 J/cm² para ZnS a ambas longitudes de onda, estas energías por pulso corresponden a trabajar en un régimen de fluencia muy superior al umbral.

Se fabricaron un total de 24 depósitos “cortos” de nanopartículas aisladas (12 de CdS y 12 de ZnS) con un número de pulsos entre los 330 y los 21120 a diferentes longitudes de onda con el fin de estudiar la dependencia de determinadas propiedades de los depósitos con la longitud de onda y el número de pulsos. Por otra parte, se

fabricaron depósitos “largos” con un número de pulsos de 1.2×10^5 con el objetivo de formar una película sobre los sustratos y estudiar sus propiedades a las diferentes longitudes de onda de irradiación.

El análisis *ex-situ* se realizó empleando las técnicas descritas en la sección 2.4.2. En particular, la morfología superficial de los depósitos fue examinada por AFM (Digital Instruments NanoScope IIIa) y por ESEM (Philips XL30). Se determinó la distribución de tamaños en nanopartículas aisladas y ensambladas en películas mediante AFM en el plano paralelo (diámetro) y ortogonal (altura en el caso de nanopartículas aisladas y espesor en el caso de películas) al sustrato, lo que permitió reconstruir una vista tridimensional de la superficie.

La cristalinidad de los depósitos fue estudiada por XRD (Philips XPert) utilizando la línea K_α del Cu (1.54 \AA) en la configuración $\theta/2\theta$. Las energías de enlace y la estequiometría de los depósitos se investigaron mediante XPS (Leybold LHS-10) con un vacío inferior a 10^{-6} Pa con la línea K_α del Mg (130 W) y una energía de transmisión del analizador de 200 y 20 eV para los espectros de barrido ancho y estrecho respectivamente. La concentración atómica relativa se calculó usando factores de sensibilidad atómica tabulados.

Los espectros de absorción UV-Vis (Shimadzu UV-3600) de los depósitos sobre vidrio se obtuvieron utilizando como referencia sustratos de vidrio sin depósito en el rango 250-800 nm. Los espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente se midieron utilizando como fuente de excitación un láser de He-Cd que emite a 325 nm y un monocromador (distancia focal efectiva de 320 nm y una red de difracción de 150 líneas/mm) equipado con una cámara CCD. Los espectros fueron medidos con un tiempo de acumulación de 3-5 s y corregidos espectralmente con la respuesta del sistema de detección. La emisión fotoluminiscente se recoge mediante un sistema de lentes convergentes que la focalizan en la entrada de una fibra óptica acoplada a un espectrógrafo.

5.2.2.2 Resultados

5.2.2.2.1 Morfología (AFM y ESEM)

Para un análisis detallado de las nanopartículas aisladas y de las películas fabricadas por PLD se tomaron imágenes AFM de los depósitos constituidos por nanopartículas aisladas (menos de una capa de partículas depositada) crecidos sobre mica con un bajo número de pulsos (hasta 2×10^4), e imágenes AFM y ESEM de las películas nanoestructuradas crecidas sobre Si (100) con un mayor número de pulsos, 1.2×10^5 pulsos.

5.2.2.2.1.1 Nanopartículas aisladas

En la fabricación de los depósitos se empleó un número de pulsos que garantizara que éstos contendrían menos de una capa depositada de partículas (en la práctica, entre 600 y 2×10^4 pulsos). La distribución de tamaños de nanopartículas aisladas fue determinada para cada material mediante el análisis de las imágenes AFM de depósitos sobre mica. Como ejemplo, la imagen de la Figura 17 muestra la apariencia característica de un depósito de CdS con nanopartículas aisladas con una resolución de 2×2 nm en el plano y 1 \AA en altura.

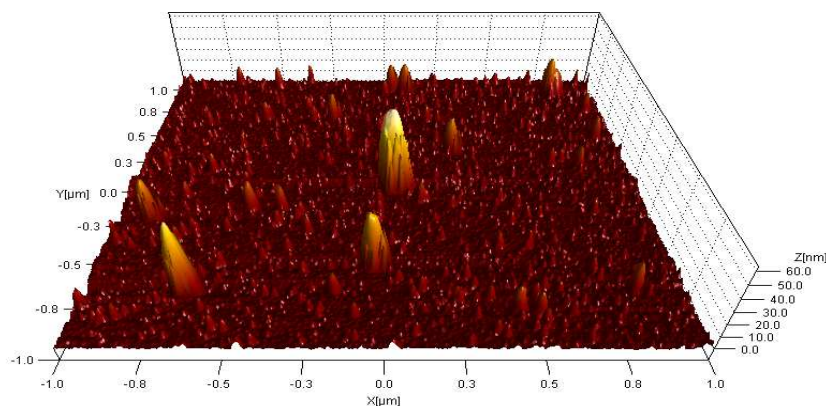


Figura 17 Topografía AFM de un depósito de CdS fabricado sobre mica bajo irradiación láser a 527 nm con 10560 pulsos y una energía de $440 \mu\text{J}$ por pulso. Nótese que la escala vertical es mucho menor que la horizontal, de modo que el relieve presenta una apariencia mucho más pronunciada que en la realidad.

Comenzaremos por los resultados obtenidos con CdS. En los depósitos fabricados con **irradiación UV** se observó que, como era de esperar, el número de nanopartículas y por tanto su densidad superficial aumentaba con el número de pulsos. En la Figura 18 se observa cómo el número de nanopartículas aumenta con el número de pulsos y cómo a mayor número de pulsos aparecen algunas nanopartículas de mayor tamaño. Puede presumirse que la aparición de algunas partículas de mayor tamaño está relacionada con la agregación sobre la superficie del sustrato de otras más pequeñas, pues el tamaño medio no varía significativamente.

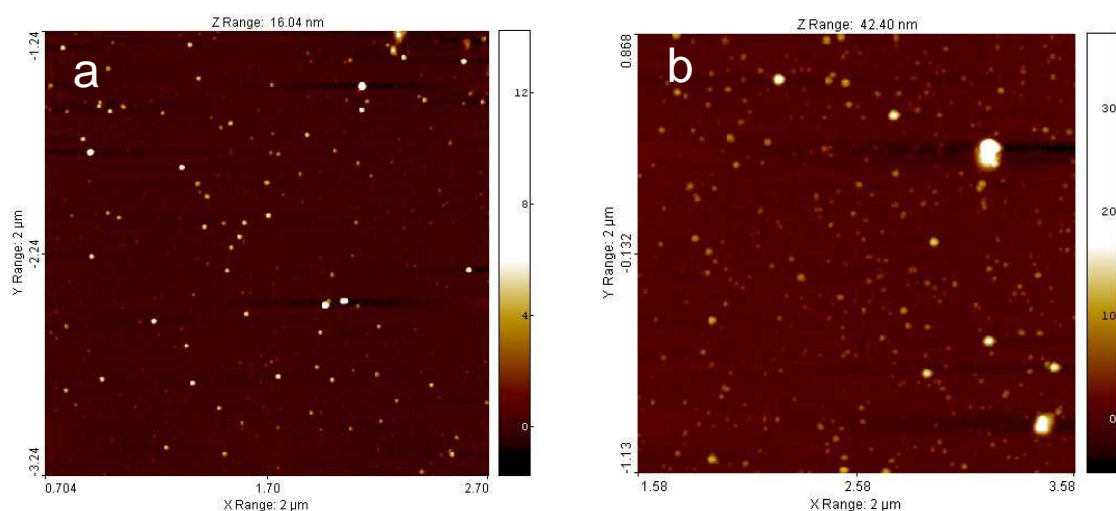


Figura 18 Imágenes AFM de depósitos de CdS de menos de una capa de partículas sobre mica a 263 nm con 130 μJ por pulso. El número de pulsos es: 10560 (a), y 21120 (b). Las dimensiones de cada imagen AFM son 2x2 μm². La barra de la derecha indica la escala de alturas.

El tamaño en términos de diámetro y altura de las nanopartículas se determinó a partir de las imágenes de la topografía AFM mediante el programa SPIP (*Scanning Probe Image Processor*, ya presentado en la sección anterior). Todas las imágenes fueron sometidas a una rutina de aplanamiento para restar el fondo. Se empleó el método de segmentación por umbral de alturas (*threshold*); este método permite obtener las alturas y los diámetros de las nanopartículas depositadas. Al establecer un umbral de alturas mínimo (sólo ligeramente superior al sustrato), el programa es capaz de detectar las alturas de las nanopartículas superiores a ese umbral y el área equivalente circular correspondiente, a partir de la cual se obtiene el diámetro sobre el plano paralelo al sustrato.

En la Figura 19 se muestra la imagen de un depósito antes y después de ser sometido a la segmentación por umbral y la detección de las nanopartículas; el programa muestra los perímetros de las nanopartículas detectadas con líneas de diferentes colores, y calcula las áreas correspondientes.

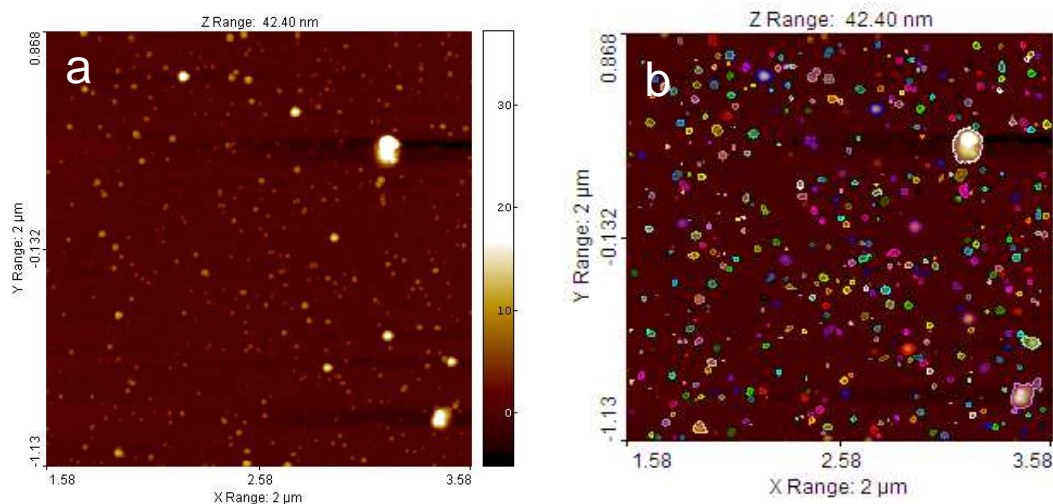


Figura 19 Imagen AFM de un depósito de CdS de menos de una capa de nanopartículas bajo irradiación a 263 nm, fabricados con una energía de 130 μJ por pulso y 21120 pulsos antes (a) y después (b) de la detección de las nanopartículas mediante el método de segmentación threshold del programa SPIP.

A partir de la medida de los diámetros y las alturas de las nanopartículas presentes en los depósitos es posible construir los histogramas de frecuencias. Estos histogramas pueden ser ajustados a una distribución log-normal (ver ecuación 1) de la cual se puede obtener el parámetro x_c (mediana) de dicha distribución. Los parámetros x_c que se obtienen de los ajustes se resumen en la Tabla 3 que se presenta al final de la sección. En la Figura 20 se muestran los histogramas de diámetros y alturas para depósitos de CdS fabricados en el UV con diferente número de pulsos.

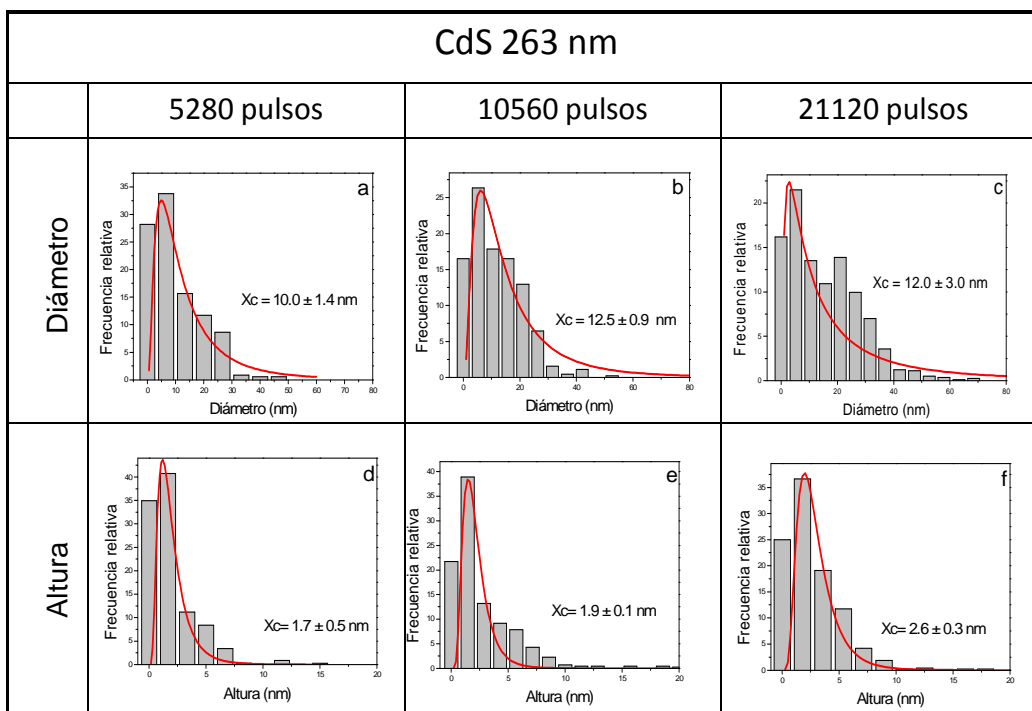


Figura 20 Histogramas de frecuencia del diámetro y la altura de nanopartículas de CdS presentes en depósitos fabricados a 263 nm con 130 μJ y 5280 pulsos (a y d), 10560 pulsos (b y e) y 21120 pulsos (c y f).

Como puede verse en esta figura, el diámetro y la altura de las nanopartículas de CdS fabricadas en el ultravioleta no parecen variar significativamente con el número de pulsos. El tamaño de los diámetros está en torno a los 11 nm, mientras que el de las alturas está en torno a los 2 nm, por lo que se obtiene una relación diámetro/altura de aproximadamente 5. La densidad de nanopartículas aumenta con el número de pulsos.

En la **irradiación visible** el número de nanopartículas, y por tanto la densidad superficial, también aumenta con el número de disparos, al igual que en la irradiación UV. Al aumentar el número de disparos aparecen algunas nanopartículas de mayor tamaño, aunque el tamaño medio no varía significativamente. En la Figura 21 se muestran dos depósitos de CdS fabricados a 527 nm con diferente número de pulsos:

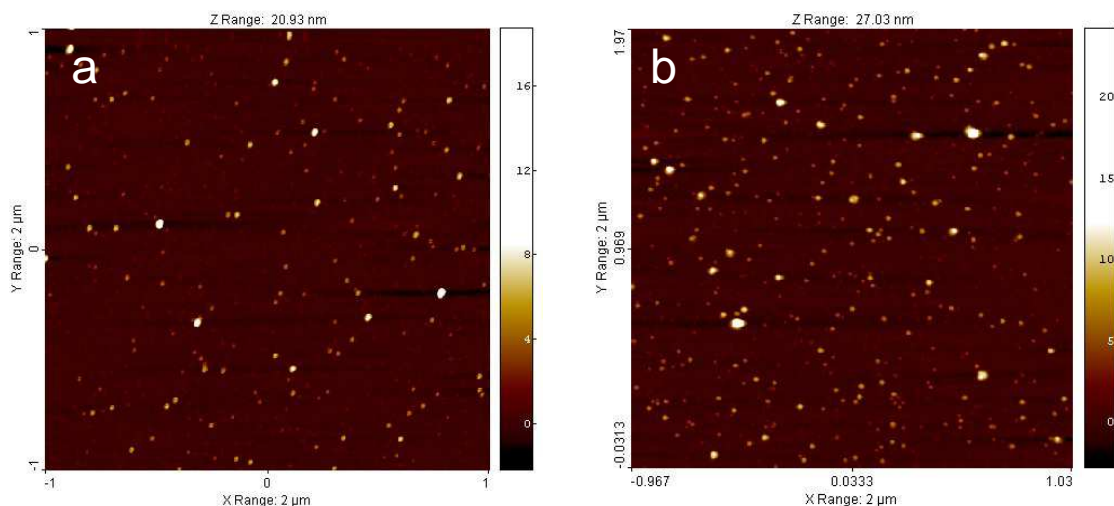


Figura 21 Imágenes AFM de depósitos de CdS de menos de una capa sobre mica a 527 nm con 440 μJ por pulso. El número de pulsos es: 1320 (a), y 2640 (b). Las dimensiones de cada imagen AFM son $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. La barra de la derecha indica la escala de alturas.

La Figura 22 muestra los histogramas para depósitos de CdS fabricados en el visible con diferente número de pulsos, y los valores finales se muestran en la Tabla 3.

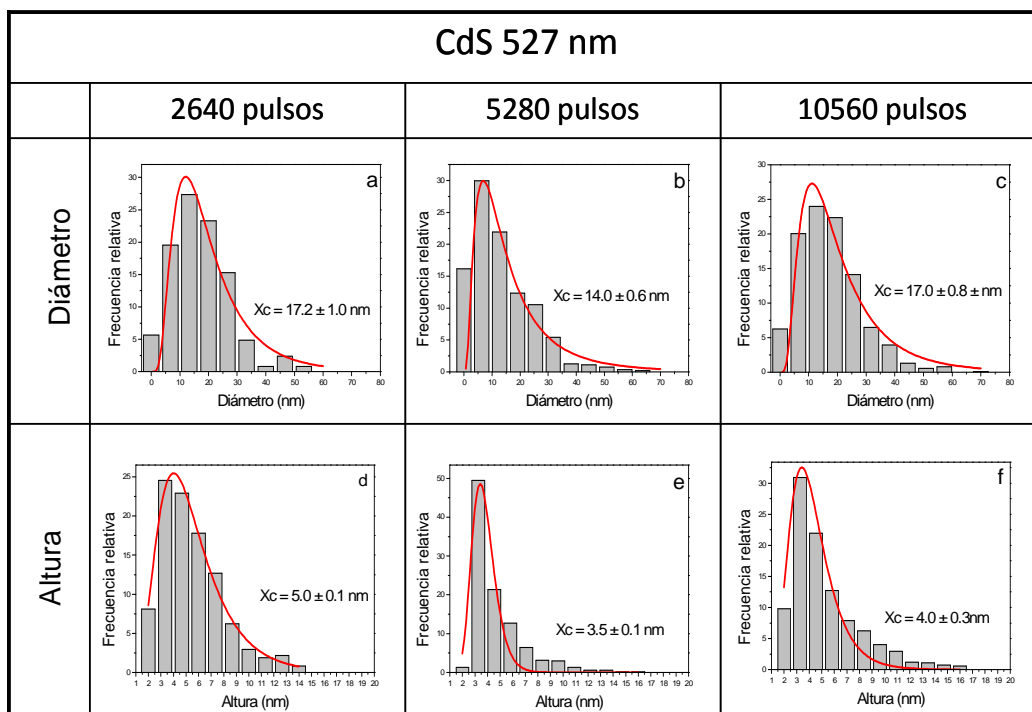


Figura 22 Histogramas de frecuencia del diámetro y la altura de nanopartículas de CdS presentes en depósitos fabricados a 527 nm con 440 μJ y 2640 pulsos (a y d), 5280 pulsos (b y e) y 10560 pulsos (c y f).

La detección de las nanopartículas y su medida en términos de diámetro y altura se realizó del mismo modo que en los depósitos fabricados en el UV, mediante el programa SPIP y el método de segmentación por umbral. A partir de las estimaciones del diámetro y las alturas de las nanopartículas se construyeron los correspondientes histogramas.

En la irradiación visible los diámetros y las alturas no varían significativamente con el número de pulsos. El tamaño en términos de diámetro es de aproximadamente 16 nm y los valores en altura están en torno a los 4 nm. La relación diámetro/altura es aproximadamente 4. La densidad de partículas, como es de esperar, aumenta con el número de pulsos (ver Figura 21). En la irradiación ultravioleta el diámetro y la altura de las partículas tampoco variaban significativamente con el número de pulsos. Sin embargo, en términos de diámetro y altura, las partículas presentaban valores inferiores a las partículas fabricadas en el visible, alrededor de los 11 nm en diámetro y 2 nm en altura. Existe un factor de casi 2 en el tamaño relativo de las partículas fabricadas en el visible respecto a las fabricadas en el ultravioleta; además, la relación diámetro/altura es ligeramente superior en el ultravioleta, es decir, bajo irradiación ultravioleta las nanopartículas depositadas presentan una forma oblata ligeramente más acusada. En la Figura 23 se muestran dos imágenes en las que visualmente se puede corroborar la diferencia de tamaños promedio entre irradiación UV e irradiación visible para CdS.

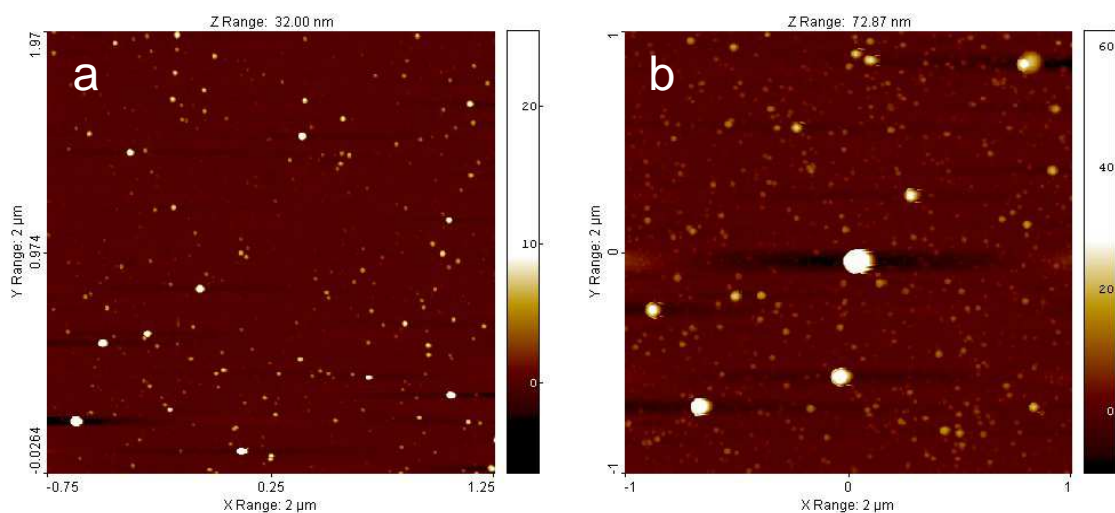


Figura 23 Imágenes AFM de depósitos de CdS, de menos de una capa de partículas sobre mica, fabricados a 263 nm, 130 μ J (a) y 527 nm, 440 μ J (b) con 10560 pulsos. Las dimensiones de cada imagen AFM son 2x2 μ m². La barra de la derecha indica la escala de alturas.

En la **irradiación UV de ZnS** se apreciaron ciertas similitudes morfológicas con las muestras de CdS, aunque también aparecen diferencias importantes. En primer lugar, tal como es de esperar, se observó que la aplicación de un mayor número de pulsos da lugar a mayor número de nanopartículas y por tanto mayor densidad superficial, al igual que sucedía con CdS. En comparación con CdS, se observó que las nanopartículas de ZnS fabricadas a **263 nm** presentan un tamaño sensiblemente superior al de las correspondientes nanopartículas de CdS, pero una menor densidad superficial. En la Figura 24 se puede apreciar visualmente este hecho:

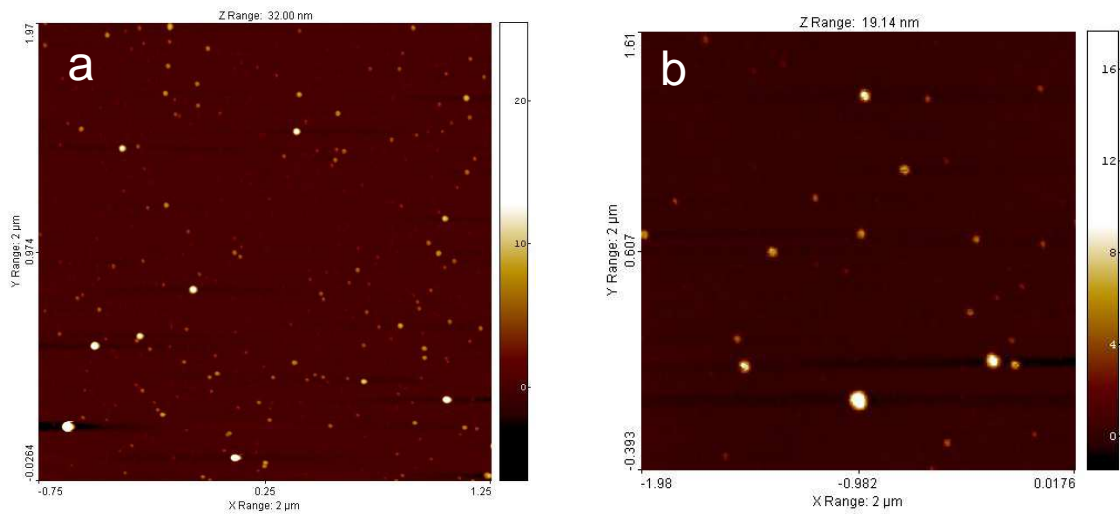


Figura 24 Imágenes AFM de depósitos de nanopartículas aisladas de: (a) CdS fabricado a 263 nm con 10560 pulsos y 130 μJ y (b) ZnS fabricado a 263 nm con 10560 pulsos y 130 μJ .

Este hecho se corrobora numéricamente a partir de los histogramas de frecuencias para las nanopartículas de ZnS; en la Figura 25 se muestran los histogramas de frecuencia en diámetros y alturas de nanopartículas de ZnS fabricadas a 263 nm con 10560 pulsos; comparando estos histogramas con los de la Figura 20, se observa que los valores de x_c en el caso de ZnS (alrededor de 30 nm en diámetro y 4 nm en altura) son mayores que los obtenidos para nanopartículas de CdS producidas por irradiación UV, que presentan un diámetro típico de 11 y una altura típica de 2 nm (ver Tabla 3).

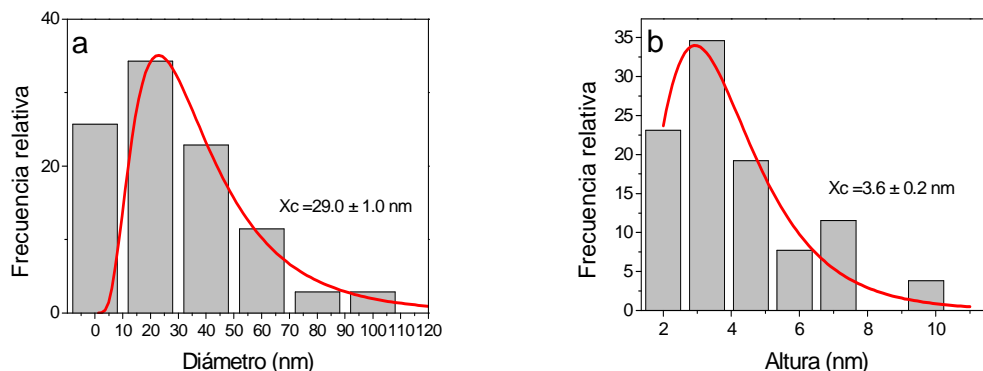


Figura 25 Histogramas de frecuencia del diámetro (a) y la altura (b) de nanopartículas de ZnS presentes en depósitos fabricados a 263 nm con 130 μ J y 10560 pulsos.

Los histogramas muestran de nuevo que las nanopartículas presentan una forma de elipsoide oblató (es decir, forma achatada); en este caso el diámetro en el plano paralelo al sustrato es aproximadamente 7 veces el valor de la altura, algo superior a lo encontrado para CdS, para el que la relación diámetro/altura se sitúa en torno a 5.

Las muestras de ZnS crecidas en el ultravioleta con un número de pulsos superior indicaron una tendencia equivalente al CdS: una mayor densidad de nanopartículas, pero tamaños similares. El análisis global de las muestras conduce a valores promedio de los diámetros de 25 ± 4 nm, con alturas de 3.6 ± 0.8 nm.

La **ablación visible** de ZnS no produce nanopartículas de tamaño significativamente mayor que la ablación UV, al contrario de lo que ocurría para CdS (ver la Figura 26, en comparación con la Figura 23). En el caso del ZnS la densidad superficial de nanopartículas que se obtiene en las condiciones experimentales análogas a CdS es notablemente inferior.

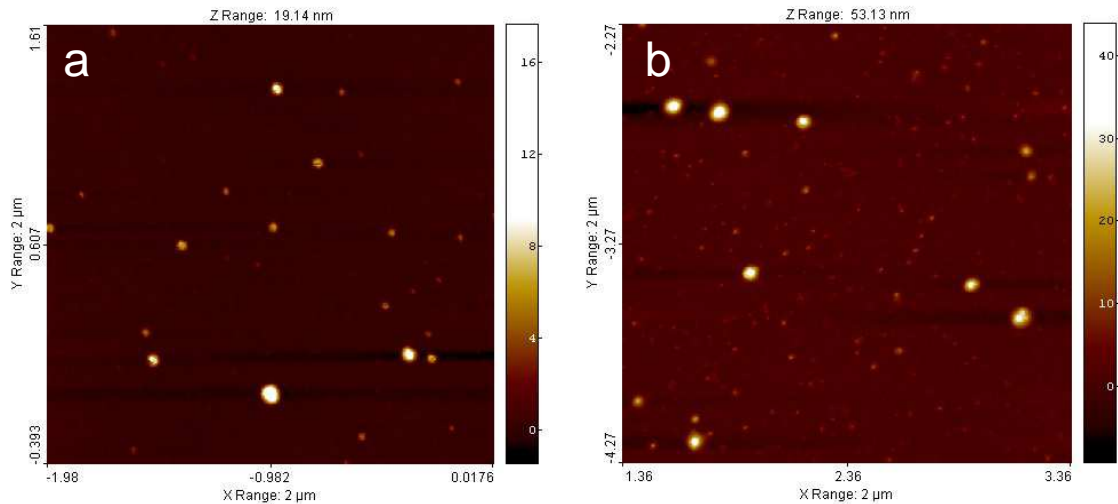


Figura 26 Imágenes AFM de depósitos de nanopartículas aisladas de: (a) ZnS a 263 nm con 10560 pulsos y 130 μJ y (b) ZnS a 527 nm con 10560 pulsos y 440 μJ .

El análisis de las imágenes AFM de las nanopartículas de ZnS pone de manifiesto, que también en el caso de este material, la ablación visible es más eficaz, puesto que, como se observa en la Figura 26, la producción de nanopartículas en condiciones análogas es mayor en el visible, donde se detecta la presencia de mayor número de nanopartículas, esto es, una mayor densidad superficial.

En la Figura 27, se muestra un histograma de un depósito de nanopartículas aisladas de ZnS fabricado en el visible con 2640 pulsos:

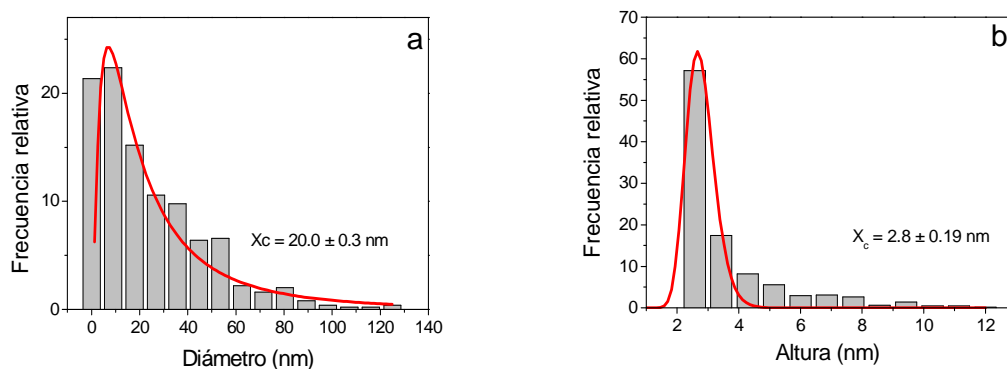


Figura 27 Histogramas de frecuencia de (a) diámetros, y (b) alturas de las nanopartículas de ZnS presentes en depósitos fabricados a 527 nm con 440 μJ y 2640 pulsos.

En resumen, podemos decir que tanto en la irradiación UV como en la visible, se observó que un mayor número de pulsos no conllevaba un aumento significativo del tamaño de las nanopartículas, como es de esperar en condiciones de densidad suficientemente baja y ausencia de fenómenos de agregación en el sustrato. Se ha observado también que los tamaños promedio de las nanopartículas se sitúan en todos los casos (CdS y ZnS, y para ambas longitudes de onda), en la región de diámetros de 10-25 nm, y alturas de 2-4 nm, mostrando por tanto un considerable achatamiento sobre el plano del sustrato. Tanto la distribución de diámetros como la de alturas parecen ser reproducidas de forma razonablemente satisfactoria con la distribución log-normal. Los tamaños típicos de nanopartícula para ZnS son en todos los casos mayores que para CdS, y en ellas se observa un mayor factor de achatamiento. En la Tabla 3 se presentan los resultados cuantitativos del análisis de las imágenes AFM para las nanopartículas de CdS y ZnS.

Material	λ (nm)	Diámetro (nm)	Altura (nm)	Relación de aspecto (radio/altura)
CdS	263	10.9 ± 1.5	2.1 ± 0.5	5.2 ± 1.2
	527	16.0 ± 2.0	4.4 ± 0.8	3.6 ± 1.1
ZnS	263	25.0 ± 4.0	3.6 ± 0.8	7.0 ± 2.7
	527	20.2 ± 5.0	2.5 ± 0.6	8.0 ± 3.8

Tabla 3 Valores del diámetro, la altura y la densidad de las nanopartículas aisladas de CdS y ZnS en la irradiación visible y UV con pulsos cortos.

5.2.2.2.1.2 Películas

Como se indicó anteriormente, además de los depósitos de nanopartículas aisladas, se realizaron depósitos de fs-PLD de CdS y ZnS crecidos con un elevado número de pulsos (1.2×10^5 pulsos). En estas condiciones no aparecen nanopartículas aisladas sobre el sustrato, sino películas, de superficie nanoestructurada y en algunos casos con agregados mayores superpuestos. Estas muestras son susceptibles de una mayor cantidad de análisis morfológicos y estructurales. Los análisis **ESEM** (Equipo Philips XL30) fueron llevados a cabo en películas fabricadas con 1.2×10^5 pulsos. Tanto en la irradiación visible como en la irradiación UV para ambos materiales se detectó la presencia de agregados de tamaños superiores a los 80 nm. Los agregados corresponden a nanoestructuras mayores que las observadas por AFM, mientras que las capas de nanopartículas de menor tamaño no están resueltas con esta técnica.

En la Figura 28 se muestran las imágenes ESEM de depósitos de CdS y ZnS fabricados a ambas longitudes de onda sobre sustratos de Si (100). Las fluencias utilizadas están muy por encima de la fluencia umbral correspondiente a cada longitud de onda.

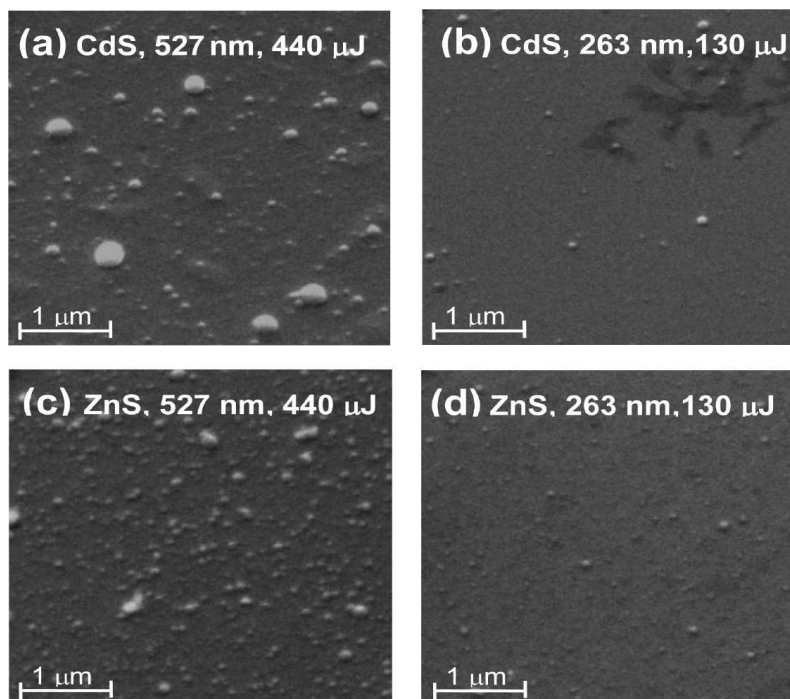


Figura 28 Imágenes ESEM de depósitos de CdS preparados sobre Si (100) aplicando 1.2×10^5 pulsos láser: (a) de 440 μ J a 527 nm; (b) de 130 μ J a 263 nm, y de ZnS (c) de 440 μ J a 527 nm y (d) de 130 μ J a 263 nm.

Puede verse en la figura que la irradiación UV se caracteriza por la baja presencia de estos agregados, mientras que la irradiación visible da lugar a un gran número de ellos. Esto es análogo a lo observado en la ablación con nanosegundos, donde los depósitos fabricados en el UV carecían de agregados, mientras que los fabricados en el visible sí presentaban estos agregados.

El análisis de las imágenes ESEM se llevó a cabo mediante el programa *Image J*, el cual permite contar el número de agregados y calcular su área. El resultado de este análisis indicó que en la irradiación visible de CdS el diámetro de estos agregados se sitúa en el rango de 100-400 nm en el visible y entre 80-150 nm en el UV; para ZnS estos rangos de tamaños son algo menores (ver Tabla 4). Recordemos que en la ablación con nanosegundos los diámetros de agregados superpuestos sobre las películas fabricadas bajo irradiación visible estaban entre 100-120 nm para CdS y 150

nm para ZnS. Se trata por tanto, en cuanto a orden de magnitud, de tamaños comparables.

La densidad superficial de los agregados en las películas de ambos materiales presenta valores entre 5 y 16 μm^{-2} y está favorecida con ablación en el visible frente al UV. Si se comparan los depósitos de ambos materiales obtenidos bajo condiciones análogas (energía por pulso, número de pulsos y longitud de onda), la densidad superficial de los agregados es mayor en el caso de ZnS, pero en cambio el tamaño promedio de los agregados es algo menor. Es interesante recordar que en el caso de la ablación con nanosegundos, la densidad superficial de agregados de ZnS fabricados en el visible también era superior a la de CdS (45 agregados/ μm^2 para ZnS frente a 20 agregados/ μm^2 para CdS). Por otra parte, las densidades superficiales de agregados obtenidos en la ablación visible con nanosegundos eran mayores que los obtenidos con femtosegundos (para pulsos cortos, 12 agregados/ μm^2 para CdS y 16 agregados/ μm^2 para ZnS).

Material	λ (nm)	Energía (μJ)	Diámetro agregados (nm)	Densidad agregados (μm^{-2})
CdS	263	127	80-150	6
	527	440	100-400	12
ZnS	263	136	80-120	8
	527	400	100-240	16

Tabla 4 *Tamaño y densidad de agregados obtenidos a partir de las imágenes ESEM de los depósitos de CdS y ZnS a las longitudes de onda y energías indicadas.*

Las películas de nanopartículas ensambladas también se analizaron mediante **AFM**. Como se verá más adelante, es razonable asumir que la película se forma por ensamblaje de las nanopartículas observadas en depósitos de menos de una capa.

En primer lugar se midieron los espesores de las películas mediante perfiles de las imágenes AFM, al igual que se hizo en nanosegundos. En la Figura 29 se pueden observar dos perfiles de CdS y ZnS de depósitos fabricados a 527 nm. Puede verse que en ambos casos aparece una película cuya superficie presenta rugosidad en la escala de las decenas de nanómetros. El espesor del depósito de CdS es cercano a los 200 nm, mientras que el de ZnS es de aproximadamente 80 nm. Por el contrario, en irradiación UV se observaron para ambos materiales espesores similares, de aproximadamente 20 nm.

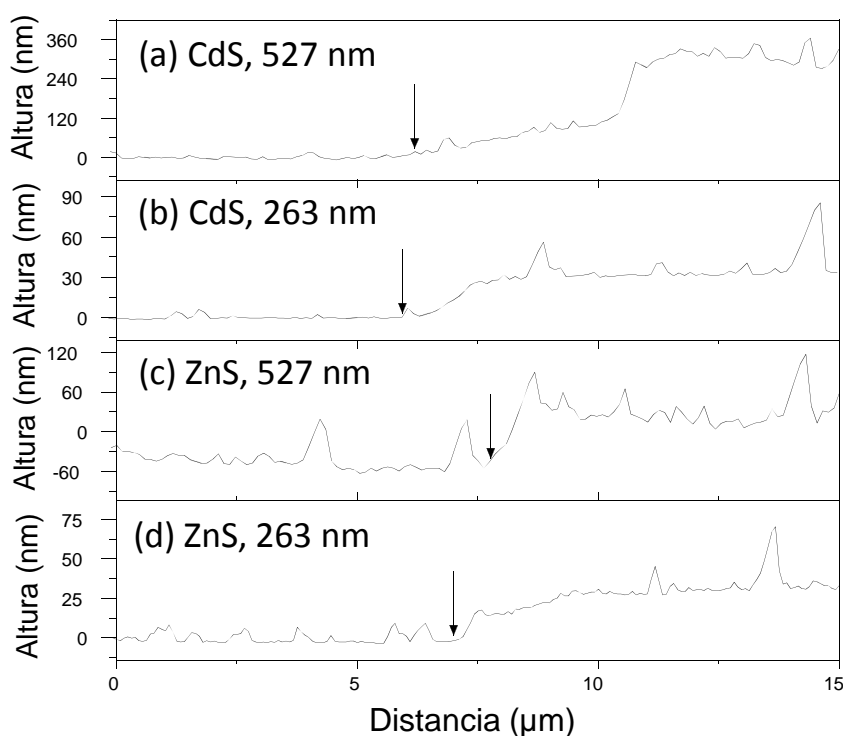


Figura 29 Perfiles de depósitos de CdS fabricados con pulsos de femtosegundos y 1.2×10^5 pulsos: (a) 527 y 400 μJ , (b) 263 y 130 μJ y de ZnS: (c) 527 y 400 μJ y (d) 263 y 130 μJ , obtenidos por AFM. Las flechas indican la interfase entre el sustrato y el depósito.

La Tabla 5 muestra los resultados obtenidos para los espesores de estas películas:

Material	Espesor (nm) 527nm, 440 μJ	Espesor (nm) 263 nm, 130 μJ
CdS	170	20
ZnS	75	17

Tabla 5 Espesores de los depósitos fabricados con 1.2×10^5 pulsos láser medidos a partir de las imágenes AFM. El error es $\pm 10\%$.

Los resultados ponen de manifiesto la existencia de una película sobre el sustrato. El espesor de esta película es notablemente mayor a 527 nm que a 263 nm en condiciones de fluencia de irradiación comparables respecto al umbral de ablación para cada longitud de onda. Se observa también que el espesor de los depósitos de CdS es mayor que los de ZnS, lo cual es indicativo de que a fluencias de irradiación comparables, se ablaiona más material en CdS. Este hecho también fue observado

en la ablación con nanosegundos, donde los espesores que presentaban las películas de CdS eran aproximadamente el doble de las de ZnS.

El análisis de la estructura superficial de los depósitos pretende describir la escala del relieve característico de las muestras. En este sentido, llamaremos "nanopartículas" a las estructuras características que definen la escala de este relieve. Dados los resultados presentados en la sección anterior, donde se generaron depósitos de menos de una capa de nanopartículas, asumimos ahora que los depósitos se forman a partir de unidades menores, que no tienen por qué ser idénticas morfológicamente a las estructuras superficiales finales. El análisis de la morfología superficial se realizó a través del software SPIP mediante el método de segmentación *watershed packed features*, al igual que se hizo en los depósitos fabricados con pulsos más largos (ver sección anterior).

La Figura 30 muestra imágenes AFM de depósitos de CdS sobre Si (100) fabricados en el visible y en el UV:

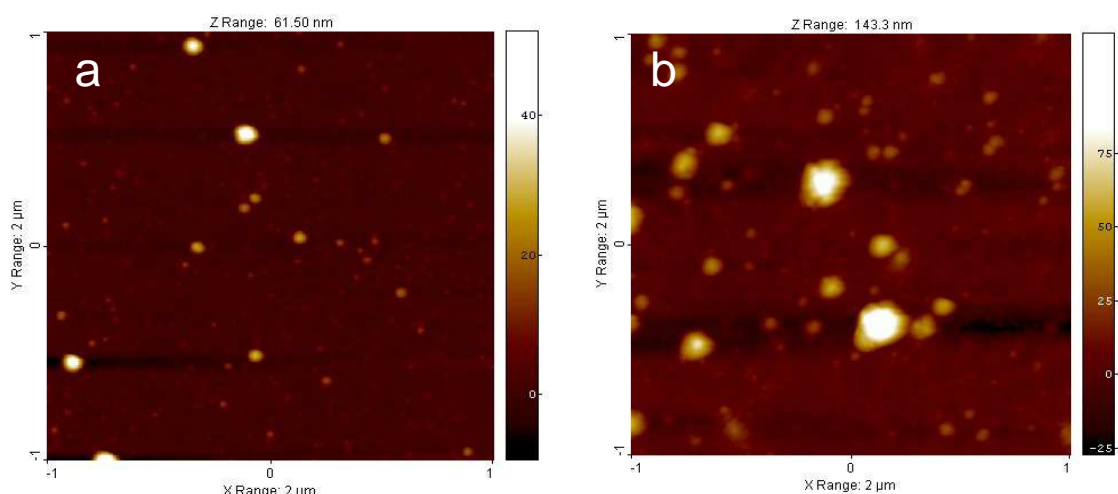


Figura 30 Imágenes AFM de películas de nanopartículas de CdS sobre Si (100) fabricadas a: (a) 263 nm a 130 μJ y (b) 527 nm a 440 μJ con 1.2×10^5 . Las dimensiones de cada imagen son $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. La barra de la derecha indica altura.

A partir de estas imágenes de AFM, se construyeron histogramas de los tamaños de las estructuras encontradas. La Figura 31 muestra la distribución de tamaños de las partículas presentes en películas de CdS fabricadas a ambas longitudes de onda, y la Figura 32 muestra el caso del ZnS.

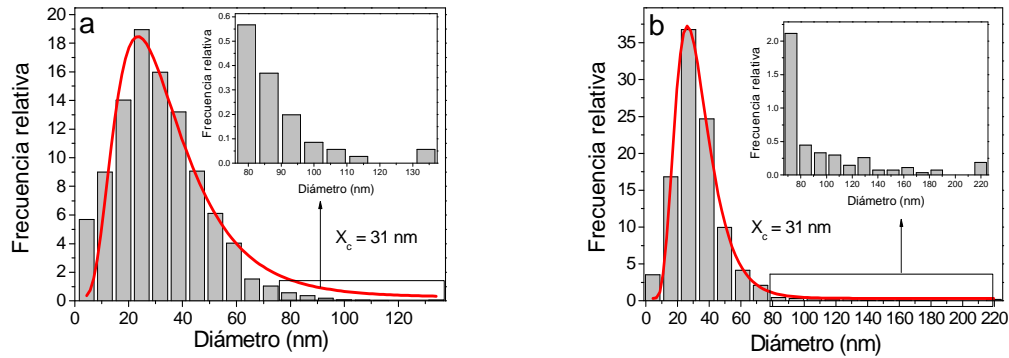


Figura 31 Distribución de tamaños del diámetro de los nanoagregados que constituyen la película de nanopartículas de CdS fabricada a: a) 263 nm con 1.2×10^5 pulsos láser de 130 μJ y b) 527 nm con 1.2×10^5 pulsos láser de 440 μJ obtenida por aplicación del método de segmentación watershed.

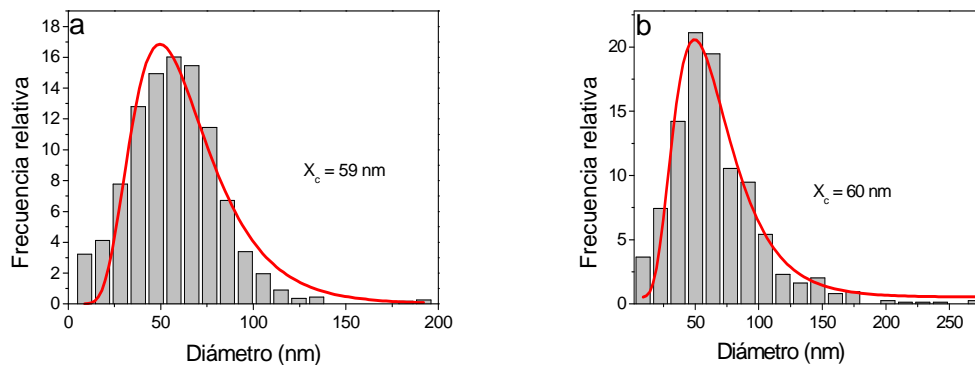


Figura 32 Distribución de tamaños del diámetro de los nanoagregados que constituyen películas de nanopartículas ensambladas de ZnS fabricadas a a) 263 nm con 1.2×10^5 pulsos láser de 130 μJ y b) 527 nm con 1.2×10^5 pulsos láser de 440 μJ . Estas distribuciones se obtuvieron por aplicación del método de segmentación watershed.

En el caso de CdS, el 50% de las nanopartículas presenta un diámetro inferior a 30 nm, tanto en la irradiación a 527 nm como a 263 nm. Los histogramas son muy similares en su región central; sin embargo, en la irradiación a 527 nm se detectan tamaños máximos mayores que a 263 nm. Esto puede verse en la Figura 31, donde se pone de manifiesto que con irradiación UV (a) no se ve ninguna estructura mayor de 100 nm mientras que con irradiación visible (b) aparece toda una serie de estructuras con tamaños entre 100 y 200 nm. A modo de comparación, los diámetros de nanopartícula estimados en el caso de pulsos de nanosegundos se sitúan en torno a los 30 nm para ambas longitudes de onda, como ya se describió.

En ZnS, el tamaño medio de las nanopartículas es de 60 nm tanto para 527 nm como para 263 nm. Por lo tanto se confirma la tendencia de que las estructuras nanométricas de ZnS son mayores que las de CdS en análogas condiciones. En cuanto al comportamiento frente a la longitud de onda de ablación, en la irradiación a 527 nm se detectan tamaños máximos mayores que a 263 nm, al igual que para CdS, aunque el valor central sea similar.

En relación con los resultados obtenidos con pulsos de nanosegundos que se presentaron en la sección anterior (a temperatura ambiente, para poder realizar la comparación), se observa una cierta tendencia a generar nanoestructuras mayores con pulsos cortos (30-60 nm con pulsos cortos, frente a 22-34 con pulsos de nanosegundos). La diferencia es más clara en ZnS que en CdS; en este último material las nanoestructuras características que se encuentran en las películas depositadas tienden a mostrar un diámetro en las proximidades de 30 nm independientemente de las condiciones de irradiación, tanto respecto a longitud de onda como duración de pulso. Al igual que lo que sucedía con pulsos largos, el ZnS posee una mayor tendencia que el CdS a formar estructuras de mayor tamaño. En cambio, las películas de CdS presentan espesores mayores que las de ZnS, para condiciones similares en ambos regímenes de duración de pulsos.

Por otra parte, parece claro que las importantes variaciones que se observaron con la longitud de onda al crecer nanopartículas aisladas, especialmente en CdS (Tabla 3), se pierden al aumentar el número de pulsos y generar películas. De esta forma, las nanoestructuras presentes en las películas en todo caso se sitúan en la región de las decenas de nanómetros de diámetro; sólo observando nanopartículas aisladas, resultantes directamente del proceso de ablación y sin posibilidades de agregar sobre el sustrato, es posible generar nanoestructuras de tamaños inferiores.

En la Tabla 6 se resumen los datos obtenidos en el análisis de los depósitos fabricados de nanopartículas aisladas y películas:

Material λ (nm)	Tamaño medio nanopartícula \pm 10% (nm)	Tamaño medio/densidad agregados (nm/ μm^2)	Espesor (nm)
CdS 263	31	80-150/6	20
CdS 527	31	100-400/12	170
ZnS 263	59	80-120/8	17
ZnS 527	60	100-240/16	75

Tabla 6 Dimensiones de las nanopartículas, dimensiones y densidad de los agregados y espesor de los depósitos de CdS y ZnS obtenidos por ablación con pulsos láser de femtosegundos en el visible (527 nm) y en el ultravioleta (263 nm). Los errores en los valores se sitúan en torno al 10%.

5.2.2.2.2 Cristalinidad (XRD)

La influencia de las condiciones de deposición sobre la cristalinidad y la composición de los depósitos fue estudiada por difracción de rayos X (XRD) en configuración $\theta/2\theta$ utilizando la línea K_α (1.54 Å) del Cu. Sólo fue posible realizar este estudio en el caso de películas crecidas con un elevado número de pulsos, ya que los depósitos de nanopartículas aisladas sobre el sustrato no contienen una cantidad suficiente de material para realizar el análisis.

A continuación se muestra un difractograma de una muestra y varios depósitos de CdS fabricados a diferentes fluencias en el visible y en el UV. El estudio XRD fue realizado inicialmente para la muestra original de CdS. El patrón obtenido puede verse en la gráfica (d) de la Figura 33. En la parte inferior y superior de la figura se indican las posiciones esperadas de los picos para una estructura hexagonal o cúbica respectivamente. Se observa que los picos XRD se encuentran situados a valores de 2θ de 24.8°, 26.5°, 28.2°, 36.6°, 43.7°, 47.9°, 50.9°, 51.9°, 52.8°, 54.6° y 58.3° que son asignados a las reflexiones (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), y (202) respectivamente. Este patrón corresponde a una estructura policristalina hexagonal (wurtzita, W) de CdS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No. 77-2306). Las gráficas (a), (b) y (c) de la Figura 33 muestran los patrones de los depósitos, aparece en ellos un pico adicional a 32° que corresponde al sustrato Si (200) [65].

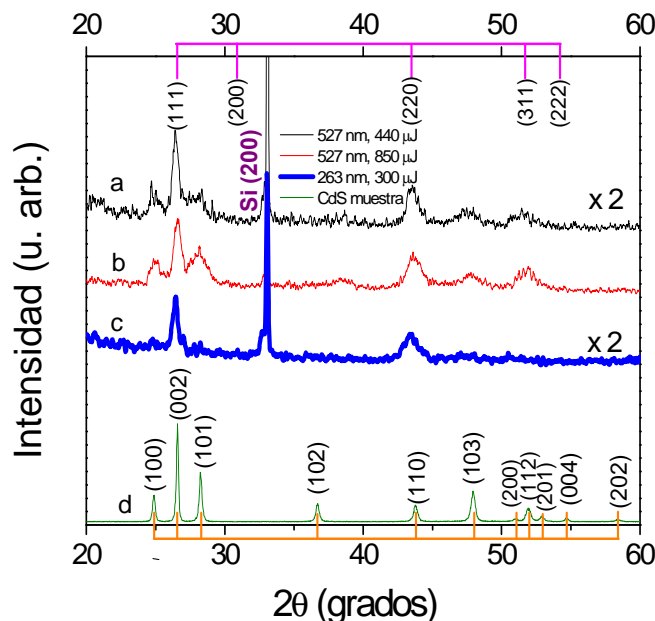


Figura 33 Patrón XRD de películas de CdS fabricadas por PLD fs y crecidas sobre Si (100) utilizando 1.2×10^5 pulsos láser en las condiciones indicadas: a) 527 nm, 440 μJ , b) 527, 850 μJ , c) 263 nm, 300 μJ y d) patrón. La barra superior fucsia indica la posición de los picos de la estructura cúbica del CdS y la barra inferior naranja la posición de los picos de la estructura hexagonal.

Los difractogramas XRD de los depósitos fabricados a 527 nm (a) y (b) en la Figura 33 muestran una distribución de picos muy similar a la de la muestra original. Esta similitud entre el patrón de la muestra y los de los depósitos fabricados a 527 nm, indica que la fase principal en estas muestras es hexagonal, aunque los picos a 26.6° y 43.9° también podrían tener cierta contribución de las reflexiones (111) y (220) de la fase cúbica (blenda de Zn, Z) por coincidencia de los ángulos.

En irradiación visible, puede observarse que el aumento de la fluencia láser tiene un efecto sobre la orientación preferencial del cristal, ya que a alta fluencia se aprecia una ligera disminución relativa de la intensidad del pico (002) frente a los picos (100) y (110). Recuérdese que la presencia dominante del pico con índices (002) indica una orientación perpendicular del eje c (eje perpendicular al plano hexagonal del cristal) con respecto a la superficie del sustrato, mientras que un pico (002) más débil y unos picos de mayor intensidad a (100) y (110) son indicativos de una orientación paralela del eje c. Por otra parte, los picos más intensos y definidos obtenidos en los depósitos fabricados a energías más altas pueden relacionarse con el mayor espesor de los depósitos.

A diferencia de lo observado a 527 nm, los patrones XRD de los depósitos fabricados a 263 nm no coinciden con los de la muestra; de hecho los dos picos situados a un ángulo 2θ de 27° y 44° asignados a las reflexiones W(002)/Z((111) y W(110)/Z(220) son los únicos presentes en los patrones XRD de los depósitos fabricados en el ultravioleta. Esto es una indicación de la reducción del contenido de la fase hexagonal W en estas condiciones. La fase hexagonal se puede encontrar tanto en el material masivo como en el nanocrystal de CdS, mientras que la fase cúbica sólo se observa en la forma nanocrystalina [59, 66]. Concluimos por tanto, a partir de los difractogramas, que mientras los patrones XRD de los depósitos de CdS fabricados en el visible presentan principalmente una estructura cristalina hexagonal de wurtzita, existen indicios de que los fabricados en el ultravioleta poseen un contenido importante de la estructura cúbica de blenda de zinc. Por comparación con los resultados obtenidos con pulsos de nanosegundos, en estos últimos no se pudieron obtener difractogramas claros de las muestras crecidas a temperatura ambiente; esto solo fue posible para las muestras crecidas con sustratos calentados, que sí mostraron estructura cristalina hexagonal, al igual que la muestra original.

En el caso de ZnS, la Figura 34 presenta los difractogramas XRD de una muestra original de ZnS y de un depósito fabricado a 527 nm utilizando pulsos láser de 800 μJ , que presentaron los siguientes picos a los ángulos 2θ de 28.6° , 33.0° , 47.6° y 56.4° , que son asignados a los planos (111), (200) (220) y (311) respectivamente. Este patrón revela el predominio de una estructura cúbica policristalina (esfalerita, S) en este material y en el depósito (Joint Committee on Powder Diffraction Standards Card No 5-566), al igual que se observó en la irradiación con nanosegundos. Los patrones XRD de los depósitos obtenidos en irradiación visible de ZnS a baja energía por pulso, o con irradiación UV, no contienen ningún pico de difracción (ver Figura 34). Esto podría deberse a la reducción del espesor de la película a bajas fluencias y cortas longitudes de onda de irradiación (que podría impedir el análisis de la estructura cristalina de los depósitos), pero espesores similares en otros casos sí han permitido obtener difractogramas nítidos, de modo que consideramos que la ausencia de picos en este caso se debe al predominio de la fase amorfa [67].

La estructura cúbica es la más común en ZnS; sin embargo, en diversas estructuras nanométricas como nanocristales y nanotubos, se ha observado una estructura hexagonal tipo wurtzita [68, 69], es por ello que se indica sobre la Figura 34 el patrón de esta estructura, en color naranja en la parte superior.

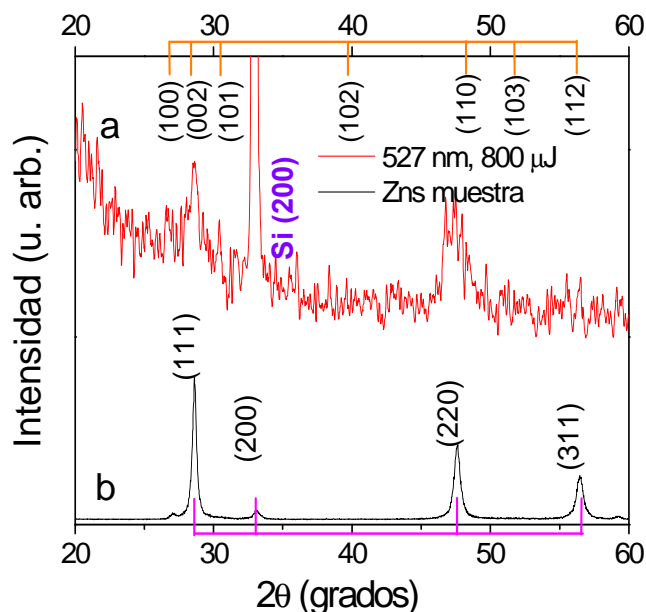


Figura 34 (a) Patrón XRD de películas de ZnS fabricada por PLD fs a 527 nm y 800 μ J, crecida sobre Si (100) utilizando 1.2×10^5 pulsos láser. (b) patrón XRD obtenido en la muestra de ZnS original. La barra inferior fucsia indica la posición de los picos de la estructura cúbica del ZnS y la barra superior naranja, la posición de los picos de la estructura hexagonal.

La anchura y la forma de los picos son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de la microestructura de la muestra. La contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente al tamaño de cristal y a las tensiones. Cuanto menor es el tamaño del cristal, mayor es el ensanchamiento de los picos; este fenómeno de ensanchamiento comienza a apreciarse a partir de tamaños de 100 nm. Como se describió anteriormente, la Ley de Scherrer permite calcular el tamaño medio del dominio cristalino D de los depósitos utilizando la ecuación $D = 0.9\lambda/B\cos\theta$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X ($\text{CuK}\alpha = 0.154 \text{ nm}$) y B es la anchura a media altura (FWHM) en radianes del pico de difracción.

El análisis de los picos W(002)/Z(111) y W(110)/Z(220) de CdS hexagonal (W) con una contribución cúbica (Z), proporciona un tamaño de grano cristalino para los depósitos fabricados en el visible de aproximadamente 23 nm para (002) y 13 nm para (110). En el UV estos tamaños son de 23 nm y 10 nm respectivamente para energías comparables.

Para ZnS, a través del análisis de los picos W(111) y W(220) se estimó el tamaño medio del dominio cristalino de los depósitos crecidos a 527 nm a partir de las

anchuras de los picos XRD y se obtuvo un tamaño aproximadamente de 7 nm en ambos casos. Es muy probable que este valor sea una infraestimación del tamaño real, puesto que la relación señal/ruido es mala y posiblemente introduce un ensanchamiento instrumental adicional.

Evaluados conjuntamente, los análisis XRD parecen indicar que los tamaños cristalinos típicos son del orden del tamaño de las nanopartículas obtenido con el análisis de imágenes AFM de la película. Esto podría indicar que las nanoestructuras observadas, especialmente en el caso de nanopartículas aisladas, posean una estructura monocristalina.

5.2.2.2.3 Análisis composicional (XPS)

Los depósitos realizados con un número elevado de pulsos (películas) fueron analizados por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (**XPS**) utilizando un espectrómetro Leybold LHS-10 con la línea Mg K_{α} (130 W) y una energía de transmisión del analizador de 200 y 20 eV para los espectros de barrido ancho y estrecho, respectivamente, y bajo un vacío de operación inferior a 10^{-6} Pa. Todos los valores de las energías de enlace fueron corregidos respecto a la señal adventicia de C 1s que fue fijada en 284.6 eV, y tienen una precisión de ± 0.2 eV. Las concentraciones atómicas relativas fueron calculadas utilizando factores tabulados de sensibilidad atómica [70]. Los resultados de las estequiometrías obtenidas pueden verse en la Tabla 7. Estas medidas se realizaron a través de una colaboración con el Dr. José Marco, del IQFR (CSIC).

Para CdS, todos los espectros Cd 3d y S 2p de diferentes muestras resultaron ser idénticos. Puede verse un ejemplo en la Figura 35. En el espectro de Cd aparecen dos picos, Cd 3d_{5/2} y Cd 3d_{3/2} debidos al desdoblamiento espín-órbita [71]. En el espectro de S se observa un pico ancho con un hombro que corresponde también al doblete 2p_{3/2} y 2p_{1/2} producido por el desdoblamiento espín-órbita [72]. La energía de enlace de los niveles internos Cd 3d_{5/2} y S 2p_{3/2} calculada en todos los casos fue de 405.2 ± 0.2 eV y 161.1 ± 0.2 eV respectivamente. Estos valores son totalmente compatibles con la presencia de CdS [73]. La estequiometría de los depósitos se estimó a partir de los espectros, donde el área bajo la curva (corregida por la respuesta del sistema de detección) es proporcional al número de electrones arrancados, y por tanto, al número

de átomos. En la irradiación a 527 nm, los depósitos obtenidos son estequiométricos, mientras que los crecidos a 263 nm presentan un ligero exceso de S^{2-} .

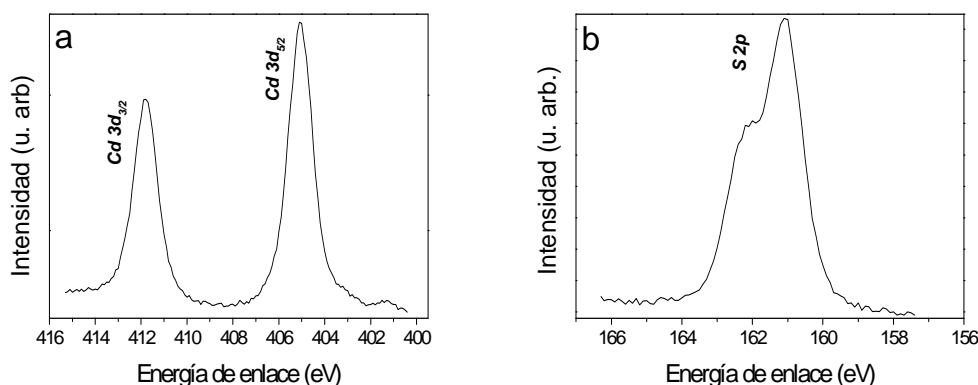


Figura 35 Espectros XPS de un depósito de CdS fabricado con pulsos cortos a 263 nm y 260 μJ . (a) Cd 3d y (b) S 2p.

Al igual que en el espectro XPS de Cd, en el de Zn aparecen dos picos, Zn $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ que corresponden al doblete espín-órbita [74]; el espectro de S también presenta el doblete $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ [72]. En la Figura 36 se muestran los espectros XPS del Zn y del S. En el caso de ZnS, las energías de enlace de los niveles internos Zn $2p_{3/2}$ y S $2p_{3/2}$ medidos en todas las muestras (1022.0 y 161.6 eV) son perfectamente compatibles con la presencia de ZnS [74]. Para los depósitos crecidos a 527 nm, la relación atómica Zn/S es 1.0, es decir, estequiométricos, mientras que los crecidos a 263 nm presentan un exceso de Zn^{2+} . Las variaciones en la composición del depósito respecto a la muestra se han presentado en otros estudios de PLD fs en CdS y otros materiales [6, 75, 76, 77] y han sido atribuidos a la evaporación selectiva de componentes de la muestra y/o agregación en la pluma.

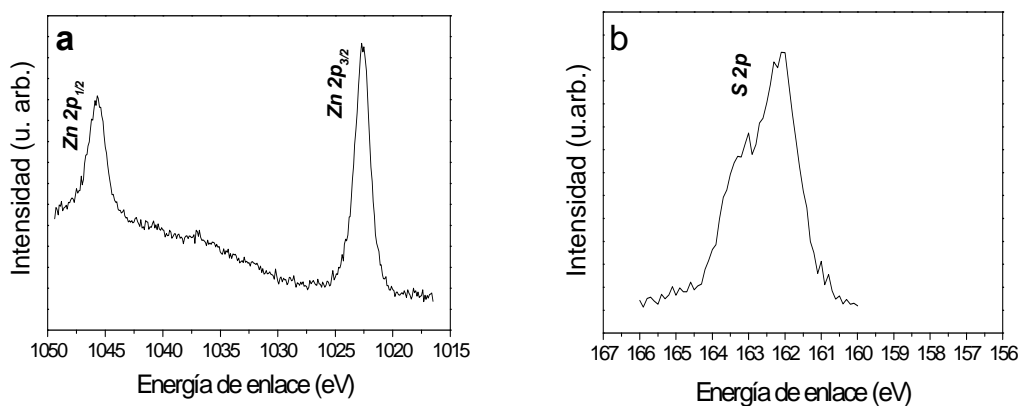


Figura 36 Espectros XPS de un depósito de ZnS fabricado con pulsos cortos a 527 nm y 800 μJ . (a) ZnS 2p y (b) S 2p.

La energía de enlace varía para un mismo elemento con el entorno químico del átomo, lo que se manifiesta en el espectro XPS como un corrimiento en la energía de ligadura. En este trabajo no se han observado en ningún caso desplazamientos significativos. Hemos examinado esa posibilidad especialmente para las muestras de ZnS generadas por irradiación ultravioleta, que aparecen con un exceso de Zn, pero no ha sido posible la discriminación entre Zn metálico y ZnS, ya que la energía de ligadura es compatible dentro de los errores.

Los resultados numéricos de las estequiometrías obtenidas se resumen en la Tabla 7.

Relación	Muestra	527 nm, 400 μ J	527 nm, 800 μ J	263 nm, 136 μ J	263 nm, 260 μ J
Cd/S	1.00	1.00	1.00	0.9	0.9
Zn/S	1.00	1.06	1.00	1.3	1.14

Tabla 7 Estequiometrías obtenidas a través de las medidas de XPS para las muestras originales de CdS y ZnS y para los depósitos crecidos a partir de estos materiales con 1.2×10^5 pulsos láser de femtosegundos en las condiciones indicadas. El error estimado es ± 10 %.

Como resultado del estudio XPS, se ha obtenido que, con ablación en el visible, los depósitos, independientemente de la energía de ablación, tienden a conservar la estequiometría de la muestra original 1:1, mientras que la estequiometría de los depósitos fabricados en el ultravioleta presenta desviaciones respecto a la de la muestra; en el caso de CdS aparece un exceso de S, y en cambio, en el caso de ZnS, un exceso de Zn.

5.2.2.2.4 Propiedades ópticas de absorción y fotoluminiscencia

Los espectros de **absorción UV-vis** de los depósitos fabricados con elevado número de pulsos sobre vidrio fueron recogidos con ayuda de un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 en el rango 250 – 800 nm, no apreciándose diferencias significativas entre los depósitos fabricados en el visible o en el UV. Los espectros más representativos se muestran en la Figura 37; estos espectros muestran la alta transparencia de los depósitos a longitudes de onda mayores que el umbral de absorción.

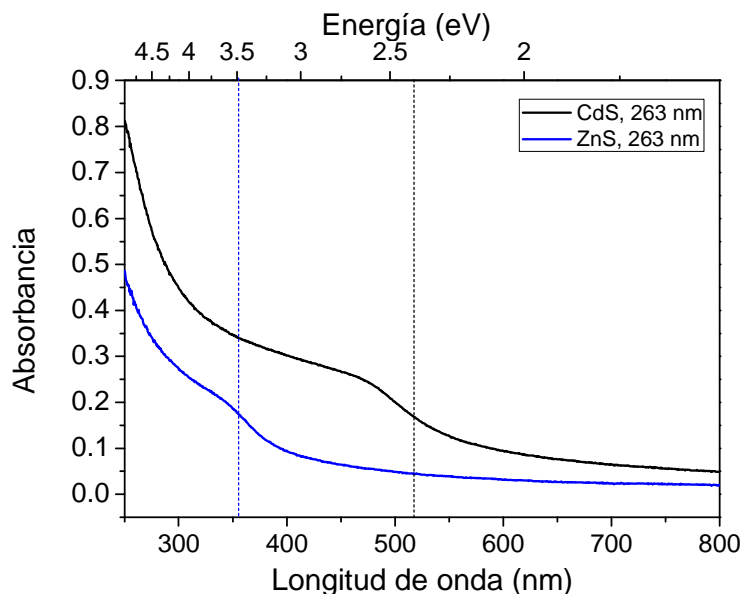


Figura 37 Espectros de absorción de depósitos de CdS y ZnS fabricados sobre vidrio con pulsos de femtosegundos a 263 nm (1.2×10^5 pulsos láser de 130 μ J). Las líneas verticales discontinuas muestran los *bandgaps* de cada uno de los materiales.

A partir de los espectros de absorción es posible estimar el *bandgap* de los depósitos según el procedimiento descrito en [78]. Los *bandgaps* estimados de este modo son 2.4 eV para CdS y 3.5 eV para ZnS. Estos valores no presentan un desplazamiento significativo hacia el azul en relación con los valores del *bandgap* en el material hexagonal (CdS, tipo wurtzita) y cúbico (ZnS, tipo blenda) [31, 78, 79]. Esto es compatible con que el tamaño de las nanoestructuras superficiales de los depósitos no es lo suficientemente pequeño para dar lugar a efectos de confinamiento cuántico [80, 81].

Los espectros de **fotoluminiscencia** de los depósitos fueron medidos con un láser atenuado de He-Cd a la longitud de onda de 325 nm a temperatura ambiente en una cámara de prueba con ventanas de cuarzo para el acceso óptico, utilizando un monocromador Triax 320 (Jobin-Yvon-Horiba) equipado con una red de 1200 líneas/mm centrada en 500 nm y con una cámara CCD enfriada. Los espectros fueron recogidos con un tiempo de acumulación de 3 s.

Como puede verse en la Figura 38b), en la excitación a 325 nm, los espectros de los depósitos de CdS crecidos a 527 nm están constituidos por dos bandas, una estrecha alrededor de los 500 nm y una segunda banda de emisión más ancha centrada en 730 nm. Con crecimiento realizado a 263 nm, la señal fotoluminiscente de un depósito

crecido con el mismo número de pulsos es mucho más débil, aunque las mismas dos bandas están presentes. El menor espesor del depósito crecido bajo irradiación UV explica que la señal sea significativamente más débil. Puede además observarse con claridad cómo la intensidad relativa de las dos bandas en a) y b) es muy diferente en función de la longitud de onda de fabricación.

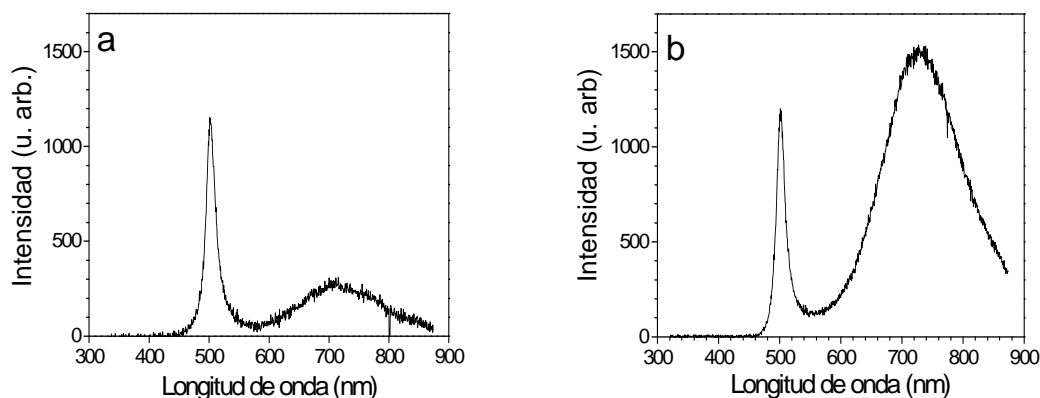


Figura 38 Espectros de fotoluminiscencia por excitación a 325 nm de depósitos sobre Si (100) de CdS generados con pulsos de femtosegundos a: (a) 263 nm y 1.2×10^5 pulsos láser de 130 μ J y (b) 527 nm y 1.2×10^5 pulsos láser de 440 μ J.

Para ZnS también se observan dos bandas centradas a 420 y 520 nm, como puede verse en la Figura 39.

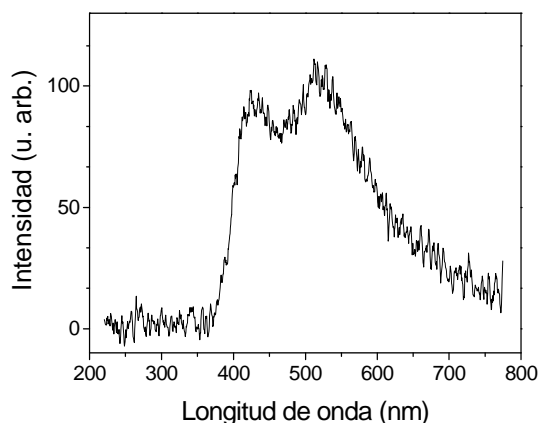


Figura 39 Espectros de fotoluminiscencia de un depósito de ZnS sobre Si (100) a 263 nm y 1.2×10^5 pulsos láser de 130 μ J.

La fotoluminiscencia en estos sistemas se atribuye al decaimiento de portadores de carga fotogenerados por recombinación radiativa, bien en el borde de la banda o

desde estados *atrapados*, es decir, estados localizados en defectos cristalinos de superficie con niveles de energía dentro de la región prohibida del *bandgap* [82]. Analizaremos en la Discusión los posibles mecanismos conducentes a las emisiones fotoluminescentes halladas en las muestras de CdS y ZnS por fs-PLD.

5.3 Discusión

El trabajo descrito aquí presenta las características de una serie de depósitos nanoestructurados de CdS y ZnS fabricados por PLD en vacío sobre Si (100), mica y vidrio fundamentalmente en cuatro condiciones de irradiación, dadas por la combinación de la región espectral explorada (527/532 nm frente a 263/266 nm) y la duración de los pulsos láser (en torno a 300 fs frente a varios ns). Adicionalmente, se han explorado varias regiones de fluencia, y en el caso de la ablación con pulsos de nanosegundos, se ha podido estudiar también el efecto de la temperatura del sustrato. Los depósitos fueron caracterizados morfológica y estructuralmente por ESEM, AFM y XRD, y en los casos en que fue posible, se estudió también la composición (XPS) y las propiedades ópticas. Los resultados de estos análisis indican que prácticamente en todos los casos es posible fabricar películas nanoestructuradas de CdS y ZnS sobre los sustratos, pero las características de estas películas (espesores, rugosidad, tamaños típicos de las nanoestructuras, presencia o ausencia de agregados superpuestos, cristalinidad, e incluso composición) dependen fuertemente de las características de la irradiación (duración de pulso, fluencia, región espectral). De este modo, resulta claro que la ablación láser constituye un método versátil con el que pueden fabricarse depósitos de características hasta cierto punto controladas, en función de la aplicación deseada, a través del control de las propiedades de la radiación. Comenzaremos discutiendo las propiedades de los depósitos crecidos por PLD con pulsos de nanosegundos, para posteriormente analizar los crecidos con pulsos de femtosegundos y sus diferencias con los primeros.

En el régimen de **nanosegundos** se fabricaron depósitos nanoestructurados de CdS y ZnS mediante PLD a las longitudes de onda de 266 y 532 nm y a diferentes temperaturas del sustrato de Si (100) empleado. En todos los casos el número de pulsos fue suficientemente elevado como para recubrir completamente el plano del sustrato, formando de este modo una película cuya estructura superficial mostró importantes dependencias del material y de la longitud de onda empleada en la ablación.

La irradiación UV (266 nm) con pulsos de nanosegundos condujo, tanto en CdS como en ZnS, a superficies de baja rugosidad, sin agregados superpuestos, como mostraron los resultados de ESEM. Esto contrasta con la irradiación en el rango visible (532 nm), para la que en todos los casos se observaron agregados de tamaños en el rango 100-150 nm, con tendencia a ser más abundantes para ZnS, y a temperaturas elevadas. Aunque para ciertas aplicaciones de la técnica de PLD se desea que se formen partículas de mayor tamaño, un proceso que puede hacerse más importante con el uso de un gas de fondo en la cámara de PLD [1], en general este tipo de partículas deterioran las propiedades buscadas de las películas y hay que buscar estrategias para su reducción o completa eliminación [83, 84, 85, 86, 87, 88]. La mayor parte de estas estrategias (introducción de un campo magnético, introducción de un segundo láser para la vaporización de estas partículas, interposición de filtros de velocidad, etc.) son de implementación compleja. En el caso de la ablación de CdS y ZnS con pulsos de nanosegundos de duración, se demuestra aquí que basta emplear longitudes de onda en el UV para eliminar de forma casi total esta contribución.

La estructura a escalas aún menores, medida por AFM, muestra tamaños típicos de las nanoestructuras sobre el plano que se sitúan alrededor de los 30 nm en prácticamente todos los casos. Con irradiación UV se observa gran homogeneidad, con una rugosidad que no supera los 5 nm en altura, especialmente en CdS. El paso de CdS a ZnS, así como el de UV a visible, genera mayor heterogeneidad en las distribuciones, y rugosidades superiores asociadas a nanopartículas de tamaños notablemente mayores que la media y con variaciones de altura muy superiores (>20 nm). Esto puede observarse también a través de los perfiles, determinados con AFM: mientras que las muestras crecidas en el UV están constituidas con una película de espesor prácticamente constante (variaciones de unos pocos nanómetros), las crecidas en el visible poseen una rugosidad del mismo orden del propio espesor de la película. Es patente que el empleo de longitudes de onda cortas favorece morfologías más suaves en los depósitos, lo que ha constituido una observación común en procesos de PLD de gran variedad de materiales [60]. En una primera aproximación, este efecto puede entenderse por la menor profundidad de penetración óptica de la luz y mayor tendencia a la fotodisociación para longitudes de onda cortas. Esto conduce a que las plumas generadas por ablación UV contengan habitualmente un material más atomizado, más ionizado y con mayores energías cinéticas, lo cual le otorga mayor movilidad en la llegada al sustrato, liberando microtensiones sobre la superficie y facilitando morfologías más homogéneas.

En el caso de los procesos de PLD analizados para los semiconductores en estudio, discutiremos de modo más cuantitativo estas tendencias observadas en función de la longitud de onda y el calentamiento de los sustratos en relación con el paso de absorción, la composición del plasma y los procesos de nucleación que tienen lugar en el sustrato.

Como se indicó en la introducción de este capítulo, en la ablación láser con nanosegundos los procesos principales inducidos durante la irradiación de la muestra son la vaporización, la explosión de fase y el calentamiento bajo la superficie [14, 89]. La difusión del calor puede calcularse mediante la siguiente fórmula:

$$\tau_d = \frac{1}{\alpha^2 D_h} \quad (3)$$

donde α es el coeficiente de absorción óptico y D_h el coeficiente de difusión del calor. Introduciendo los valores correspondientes a cada uno de los materiales, que se presentan en la Tabla 8, vemos que los tiempos de difusión del calor en la zona afectada por la irradiación se sitúan, para irradiación UV, en las decenas de picosegundos para ambos materiales, y por tanto, son inferiores a la duración de pulso. Esto implica que la ablación no se produce bajo condiciones de confinamiento del calor, y la energía láser es utilizada tanto para la descomposición de la muestra como para aumentar su temperatura, permitiendo la fusión y la evaporación en la pluma. Esta situación es la inversa para irradiación visible. En este caso, la zona irradiada es tan grande (por bajo coeficiente de absorción) que los tiempos de difusión del calor son más largos que la duración del pulso láser. Esto causa un calentamiento por debajo de la superficie de la muestra [90] que lleva a la eyección explosiva del material ablacionado y contribuye a la mezcla no homogénea de fragmentos mayores en la pluma. El caso de ZnS es extremo en este sentido, con una bajísima absorción a 532 nm; consideramos que esto está en el origen del mayor tamaño y densidad de los agregados obtenidos en la ablación visible de este semiconductor.

Material	D_h (cm ² s ⁻¹)	λ (nm)	α (cm ⁻¹)
CdS	0.09	266	8.0×10^5
		532	2.0×10^4
ZnS	0.13	266	2.5×10^5
		532	2.0×10^2

Tabla 8 Coeficientes de difusión térmica (D_h) [91] y coeficientes de absorción (α) [92] para cada longitud de onda (λ) de CdS y ZnS.

En resumen, bajo irradiación UV, debido a la poca profundidad afectada bajo la superficie de la muestra y el corto tiempo de difusión, la vaporización del plasma está favorecida. Para el visible en cambio, el bajo coeficiente de absorción de estos materiales y el mayor tiempo de difusión del calor hacen que predominen los procesos de explosión de fase, fragmentación, calentamiento debajo de la superficie y la eyección de la pluma de una mezcla de fragmentos no homogéneos de mayor tamaño.

Estas observaciones pueden analizarse en relación con lo que se observó para las plumas de estos semiconductores a través de las técnicas de caracterización de plumas de ablación descritas en el capítulo 3. En la caracterización de las plumas producidas por ablación en la región visible mediante TOF-MS se detectaron elevadas proporciones de *clusters* (hasta Cd₃₄S₃₄ / Zn₁₀S₁₀), mientras que en las plumas producidas en el UV existía una clara predominancia de especies atómicas frente a los *clusters*. Fue un nítido resultado de ese estudio que existe una mucho mayor tendencia a la agregación en las plumas fabricadas en el visible [93]. También se puso de manifiesto en ese trabajo que las plumas de ZnS mostraban mayor tendencia a la agregación que las de CdS (sección 3.2.3 del capítulo 3). Estos resultados pueden asociarse de forma natural con las observaciones realizadas en los estudios de PLD, en los que el valor medio y la anchura de la distribución de tamaños de las nanopartículas (y agregados) depositadas presenta un corrimiento hacia valores más altos para el visible (frente al UV) y para ZnS (frente a CdS). Los estudios de emisión óptica OES, (sección 3.2.2 del capítulo 3) mostraron mayores densidades electrónicas para CdS que para ZnS, indicativas de mayor ionización/atomización. Creemos que esto constituye un indicio claro de que el proceso de deposición conserva la "memoria" del proceso de ablación y expansión de la pluma, y en las estructuras resultantes los procesos de condensación y nucleación no resultan tan dominantes como para borrar la huella de los sucesos que ocurren en los primeros estadios de la ablación.

En cuanto a la información obtenida respecto a la microestructura de las películas depositadas, la difracción de rayos X muestra, o bien ausencia de señal (relacionada con estructura amorfa o con insuficiente material depositado) o patrones indicativos de una estructura cristalina coincidente con la muestra original. El hecho de que para ablación visible, tanto para CdS como para ZnS los patrones XRD sean más claros e intensos viene a corroborar la idea de que la distribución de partículas en el proceso de ablación inicial en el visible contiene numerosos agregados de tamaño importante que conservan la estructura del material original. Con ablación en el ultravioleta, la cristalinidad de los depósitos está favorecida a altas temperaturas (450 °C). La alta temperatura de los sustratos impide la solidificación repentina del material que llega al sustrato, aumenta la energía de movilidad y difusión de las especies y favorece el crecimiento más lento en direcciones preferenciales que conduce a una disposición en conformaciones cristalinas. Esta mayor facilidad que hemos observado de encontrar fases cristalinas para irradiación en el visible, y para mayores temperaturas del sustrato, se corresponde con lo esperado [26, 60].

Como ya se expuso en la introducción general, cuando el tamaño de las nanopartículas de los semiconductores disminuye hasta encontrarse en las inmediaciones, o por debajo, de los tamaños del par electrón-hueco, se modifican las propiedades electrónicas a través del efecto de confinamiento [80]. En el caso de CdS y ZnS, los efectos de confinamiento cuántico de tamaño comienzan a apreciarse para tamaños de nanopartícula comparables o inferiores a ≈ 6 nm y 2.5 nm respectivamente. Es claro que los tamaños de las nanopartículas crecidas a través de PLD en este trabajo (tanto con pulsos de ns como de fs) son típicamente mayores que estos valores, y por tanto, no esperamos que estos efectos sean de relevancia.

En régimen de **femtosegundos** se fabricaron depósitos de nanopartículas aisladas y de películas finas de CdS y ZnS a longitudes de onda de 527 y 263 nm. La ablación de muestras sólidas de CdS y ZnS con 300-21000 pulsos condujo a la deposición de nanopartículas aisladas, y con suficiente número de pulsos, a la formación de películas finas nanoestructuradas constituidas por el ensamblaje de nanopartículas. En la discusión de los procesos que conducen al crecimiento de estas películas de semiconductores con pulsos cortos, es preciso tener en cuenta las características específicas de la ablación en este caso, y sus consecuencias. Por una parte, dado que la emisión de partículas comienza en escalas de tiempo de picosegundos [60], no se puede considerar que el pulso láser interactúe con la pluma, al contrario de lo que ocurre con pulsos más largos. Esto implica que no son esperables fenómenos de

atenuación del pulso que llega a la muestra por absorción óptica de la pluma (reduciendo así intensidades efectivas) ni de procesos secundarios (ionización, fragmentación) producidos en las especies de la pluma por interacción con el propio pulso láser de ablación. En segundo lugar, no solo los tiempos de difusión de calor, sino los tiempos característicos del acoplo entre el sistema electrónico y la red, son más largos que la duración del propio pulso. En el marco del modelo de dos temperaturas [94, 95, 96, 97], puede considerarse que en un intervalo estimado en aproximadamente 10 ps para estos sistemas los materiales se encuentran en un estado de confinamiento y muy alejados del equilibrio. Así, el cambio isocórico es seguido por una expansión adiabática y por la descomposición del plasma creado inicialmente a una temperatura muy elevada [6, 8, 14, 98]. Por último, hay que tener en cuenta que los pulsos ultracortos están habitualmente relacionados con intensidades elevadas, y en estas condiciones la interacción óptica con el material no sucede en régimen lineal. Cuando este es el caso, no se puede considerar que los coeficientes de absorción tabulados (lineales) sean los efectivos en una irradiación dada. Los procesos multifotónicos pueden contribuir de forma muy significativa a la absorción, especialmente en zonas caracterizadas por una alta transparencia en régimen lineal, aumentando así el coeficiente de absorción observado. Por ello, hay que considerar que típicamente la profundidad de la zona de la muestra en la que inicialmente se deposita el calor es menor que para pulsos largos.

Respecto a este último punto, hemos realizado una estimación de los coeficientes de absorción efectivos de CdS y ZnS en las condiciones de irradiación con pulsos ultracortos. Para ello, hemos supuesto que la profundidad afectada (corrigiendo por las diferencias en diámetro del foco del láser) es proporcional al espesor del depósito final, y que las plumas tienen un carácter angular y cinético similar. Bajo esa fuerte aproximación, y basándonos en la dependencia de la profundidad afectada (o *etching depth*, δ) con la fluencia incidente a través de la relación $\delta = 1/\alpha_{eff} \ln(F/F_{th})$ [99] (F = fluencia, F_{th} = fluencia umbral, α_{eff} = coeficiente efectivo de absorción óptica), podemos estimar los coeficientes de absorción óptica. De este modo se obtuvo una relación $\alpha_{eff}(263nm)/\alpha_{eff}(527nm)$ de 2.5 para CdS y 5 para ZnS. Estas relaciones entre los coeficientes de absorción en el UV y el visible (por encima del *gap* y por debajo del *gap*) son muy inferiores a la relación entre los coeficientes lineales (ver Tabla 8), y podrían estar en el origen de las menores diferencias observadas entre las dos longitudes de onda para pulsos cortos que para largos. En estas condiciones, parece claro que en el UV, el acoplo dominante láser-muestra está mediado por la absorción lineal en una delgadísima capa superficial del blanco (la energía se deposita en unas

pocas decenas de nanómetros). En cambio, en el visible, los procesos no lineales cobran importancia, y el coeficiente de absorción efectivo es menor, depositándose la energía en una capa de mayor espesor.

Los modelos existentes en la literatura para el estudio de la ablación con pulsos cortos [8, 14] otorgan una gran importancia a esta profundidad de penetración de la radiación en el material, pues es ella la que determina la trayectoria subsiguiente sobre el diagrama de fases. Bajo irradiación ultravioleta, la excitación electrónica y el intenso calentamiento que le sigue tienden a producir sublimación, un alto grado de atomización y elevadas energías cinéticas de los constituyentes de la pluma. En el visible, el hecho de que la capa inicialmente afectada sea mayor puede favorecer mecanismos de explosión de fase y fragmentación, con la consecuencia de que se produce una mezcla más heterogénea de fragmentos típicamente de mayor tamaño.

Con el marco de referencia de las características de la ablación con pulsos ultracortos, discutiremos las observaciones realizadas en los experimentos de fs-PLD de los semiconductores CdS y ZnS.

El estudio de las muestras constituidas por nanopartículas aisladas ofrece una perspectiva interesante sobre el proceso de crecimiento de las películas, ya que muestra las primeras etapas de ese crecimiento que, a juzgar por los resultados, parece tener lugar, al menos en parte, a través del ensamblaje de nanopartículas. Es interesante en este sentido observar que las distribuciones de tamaños de nanopartículas permanecen inalterables en función del número de pulsos, y no se modifican hasta que se alcanza el umbral de coalescencia. Es interesante observar que la agregación en nanopartículas de tamaños en torno a 20-30 nm para ZnS se había observado en unas condiciones completamente distintas (medio acuoso) cuando la concentración es suficientemente elevada [67], de modo que posiblemente constituyen una estructura energéticamente favorecida. Se observa que el tamaño de las nanopartículas aisladas aumenta para CdS con la longitud de onda, aunque modestamente. El aumento del tamaño de las nanopartículas con la longitud de onda es una tendencia ya observada para CdS y otros materiales semiconductores con pulsos de 80 fs de un láser Ti:zafiro [6, 100]. Los depósitos no contienen agregados mayores en ninguna de las condiciones exploradas. Aunque los mecanismos de ablación pueden diferir notablemente para pulsos cortos, se mantiene, aunque más moderada, la tendencia a una mayor atomización en ablación UV que en ablación

visible, que puede correlacionarse, como se hizo en el caso de los pulsos de nanosegundos, con el menor tamaño de las nanoestructuras resultantes.

Para el caso de las películas crecidas con un número elevado de pulsos, discutiremos en primer lugar las condiciones de aparición de agregados. En principio, puede pensarse que el empleo de pulsos ultracortos constituya una estrategia para reducir su número, ya que este tipo de irradiación favorece la excitación electrónica [60], pero esto no siempre se ha confirmado experimentalmente. Para el semiconductor TiO_2 , por ejemplo, se han descrito similares densidades de agregados para PLD con pulsos de nanosegundos [101] que de femtosegundos [102], e incluso en algunos casos, como el descrito para grafito en [103], se han obtenido indicios en sentido contrario. En nuestro caso, para la ablación de CdS y ZnS, si bien en el visible obtenemos densidades comparables de agregados con pulsos de distinta duración, en ablación ultravioleta aparecen unos pocos agregados con pulsos de femtosegundos, mientras que las muestras crecidas con nanosegundos carecían por completo de ellos. Se mantiene, en todo caso, la mayor tendencia a que aparezcan bajo irradiación visible, y que sean más numerosos para ZnS que para CdS. Estas tendencias admiten explicaciones análogas a las que se ofrecieron para pulsos largos. Los tamaños de las nanopartículas de CdS en el UV presentan tamaños en torno a los 30 nm; estos tamaños están en buen acuerdo con los obtenidos en depósitos de CdS por PLD en la referencia [6] donde bajo ablación con pulsos de fs en el UV se obtenían depósitos con nanopartículas de tamaño en torno a los 25 nm.

Estudios sobre la influencia de la temperatura del sustrato y la fluencia de ablación en películas finas de CdS fabricadas por PLD con pulsos ultracortos presentaron tamaños de nanopartículas entre los 25 - 45 nm [41, 42]. Tong [41] estudió la influencia de la temperatura del sustrato en el rango de 100 – 600 °C en el tamaño de nanopartículas de CdS. Observó que el tamaño de las nanoestructuras aumentaba con la temperatura hasta los 600 °C, temperatura a la cual las muestras comenzaban a degradarse. Encontró que a 450 °C los depósitos presentaban las mejores propiedades estructurales. En otro estudio [42], Tong analizó las propiedades estructurales de depósitos de CdS fabricados también por PLD con pulsos ultracortos en función de la energía láser incidente, donde encontró tamaños de nanopartícula entre los 30 y los 44 nm en el rango de fluencias de 0.5 – 1.5 mJ/pulso. Observó que el tamaño de las nanoestructuras aumentaba con la energía láser. A energías superiores a 1.5 mJ/pulso los depósitos comenzaban a degradarse.

La nanoestructura superficial de las películas de CdS y ZnS con pulsos de femtosegundos muestra diferencias entre los dos materiales, pero escasa diferencia entre las dos longitudes de onda empleadas (véanse las Figuras 24 y 26). El diámetro promedio de las nanoestructuras en los depósitos finales resulta ser aproximadamente del doble del de las nanopartículas aisladas crecidas con pocos pulsos en todos los casos. La observación de las imágenes obtenidas con AFM muestra que en la superficie de las películas existen multitud de estructuras con las dimensiones típicas de las nanopartículas aisladas generadas con pocos pulsos, junto con algunas de dimensiones mayores, formadas, aparentemente, por agregación. Necesariamente, esto desplaza el histograma de tamaños hacia valores promedio mayores, pero es claro que la película final crece por ensamblaje de nanopartículas aisladas, en un proceso que conserva la herencia, en cuanto a dimensiones típicas, de los tamaños característicos favorecidos para las nanopartículas aisladas.

La microestructura de los depósitos crecidos, revelada por XRD, resulta especialmente interesante, como ya se ha descrito en la sección de Resultados. El que los patrones XRD de los depósitos de CdS fabricados en el visible resultaran ser principalmente hexagonales (wurtzita) como la muestra inicial mientras que los crecidos en el UV parecen mostrar una mayor contribución de la fase cúbica (blenda de zinc), son indicadores de los diferentes procesos inducidos por la irradiación visible y ultravioleta también en el caso de los pulsos cortos. Las plumas más atomizadas, y con mayor contenido en energía cinética, características de la irradiación ultravioleta, producen estructuras más pequeñas, y permiten cambios en la estructura microcristalina [60]. Para CdS, se sabe que, mientras que la fase hexagonal puede estar presente tanto en el material masivo como en el CdS nanocristalino, la fase cúbica sólo se observa en la forma nanocristalina [59, 66]. El resultado de estas diferencias también puede apreciarse en ZnS, aunque de otro modo: para este material el resultado es una película fundamentalmente amorfa en el ultravioleta, frente a una estructura de blenda de zinc cuando la fabricación es en el visible.

Los estudios de XPS revelaron que en las muestras finales la ablación visible siempre transfiere el material del blanco al sustrato en la proporción estequiométrica inicial, mientras que la ablación ultravioleta produce cambios en la estequiometría del depósito, con un cierto defecto de Cd para CdS, y un significativo exceso de Zn para ZnS. Numerosos trabajos han demostrado variaciones composicionales de los depósitos respecto al material original [6, 43, 75, 76]. En algunos casos puede atribuirse a la evaporación selectiva de los diferentes componentes de la pluma [104].

Según Ashfold y otros, en cambio [60], estaría más bien relacionado con la retrodispersión de algunos componentes de la pluma durante la expansión de la misma. Si la densidad de átomos es lo suficientemente alta como para considerar que la expansión en la pluma de ablación no está libre de colisiones, como es el caso descrito, durante la expansión del material eyectado, las colisiones en etapas iniciales (en la capa de Knudsen) son lo suficientemente frecuentes como para que las velocidades de todas las partículas alcancen el equilibrio. Parte del material eyectado puede ser retrodispersado hacia la superficie de la muestra y dar lugar a *sputtering* secundario, ser reflectado (inelástica o elásticamente) o recondensar. Estos procesos pueden tener consecuencias en la estequiometría de la superficie de la muestra en relación a la del material masivo, si alguno de ellos presenta una dependencia de los componentes de la pluma.

En este sentido, se ha observado en algunos estudios que los depósitos de muestras multi-componente fabricados por PLD en vacío suelen presentar un exceso del componente menos volátil. En un estudio análogo al descrito aquí, Clayssens y colaboradores [103] comprobaron mediante microanálisis que en la superficie de una muestra de ZnO ablacionada existía un exceso de Zn en la superficie de aproximadamente 5:1 respecto al material sin ablacionar. Los autores explican este exceso de Zn por la existencia de procesos de evaporación no congruente o redeposición de Zn eyectado en la ablación. Esta estequiometría se traslada a la pluma de ablación. En el caso del ZnO, el efecto es tan marcado que es preciso recurrir a estrategias específicas (PLD en una atmósfera de baja presión de O₂) para compensar el exceso de Zn en la pluma y obtener depósitos con estequiometría 1:1.

Las bandas de emisión luminiscente de las muestras fabricadas ofrecen información adicional sobre los depósitos. De acuerdo con estudios previos [42, 47, 67, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111] las dos bandas observadas para ambos materiales son atribuidas a dos distintas rutas de desexcitación para cada material. En CdS [82], la banda estrecha que aparece a corta longitud de onda ha sido asignada al decaimiento de portadores de carga generados por la excitación por recombinación radiativa en el borde de la banda. La banda ancha que aparece a longitudes de onda mayores (aproximadamente 730 nm), en cambio, se atribuye al decaimiento desde estados *atrapados* (*trap states*) debidos a defectos cristalinos de superficie y que poseen niveles de energía dentro de la banda prohibida. Mandal [112] estudió la fotoluminiscencia en partículas de CdS en diferentes soluciones de polímeros. Encontró en los espectros unas bandas anchas centradas entre los 600 y 700 nm para

las diferentes disoluciones de nanopartículas que presentaban un desplazamiento hacia el rojo respecto al *band gap* de estas nanopartículas, donde se observaba un desplazamiento hacia el azul respecto al material masivo debido a un efecto de confinamiento cuántico. Este desplazamiento hacia el rojo de las bandas de fotoluminiscencia indica que la fotoluminiscencia se debe principalmente a defectos localizados en la superficie en vez de a recombinaciones del par electrón-hueco en el *band edge*.

En ZnS la banda que se observa a 420 nm se atribuye a estados de vacantes de azufre, mientras que la banda centrada en 520 nm se atribuye a tránsitos electrónicos entre niveles de energía de vacantes de azufre a niveles de vacantes de Zn [47, 110]. Esta asignación es compatible con la caracterización composicional realizada con XPS que se describió anteriormente. La existencia de estados atrapados superficiales, favorecidos en el caso de nanopartículas, es debida a la elevada relación entre la superficie y el volumen, aunque también se debe al exceso estequiométrico de Cd^{2+} / Zn^{2+} o S^{2-} [66]. La no estequiometría de los depósitos, demostrada por XPS, puede por tanto correlacionarse con la posición y la anchura de la banda fluorescente a larga longitud de onda. De hecho, la gran anchura de esta banda sugiere una alta densidad de estados *atrapados* en la banda prohibida.

En definitiva, en este estudio hemos tratado de explorar de la forma más exhaustiva que nos ha sido posible, a través de la variación de las características de la ablación, hasta qué punto son controlables las características morfológicas, composicionales, microcristalinas y de luminiscencia de los depósitos producidos por PLD. Se ha puesto de manifiesto que es posible un considerable grado de control en ciertos aspectos importantes (presencia o ausencia de agregados, homogeneidad o heterogeneidad de las distribuciones de tamaños, cristalinidad), y que en cambio otros (tamaños promedio de las nanoestructuras, o estequiometría) solo presentan variaciones moderadas. Dado que las características de la radiación empleada han cubierto rangos amplios (pulsos de muy diferente duración y en regiones espectrales por encima y por debajo del *bandgap* de CdS y ZnS), pensamos que para controlar estas últimas propiedades más “resistentes al cambio”, sería necesario explorar, no ya las condiciones de irradiación, sino posiblemente parámetros como la geometría en la que se realiza el procedimiento de PLD, o por supuesto, la presencia de atmósferas controladas.

5.4 Referencias

- [1] Lowndes D., Geohegan D., Puretzky A., Norton D. y Rouleau C., *Science*, **273**, 898, 1996.
- [2] Pappas D., Saenger K., Bruley J., Krakow W. y Cuomo J., *J. Appl. Phys.*, **71**, 5675, 1992.
- [3] Chrisey D., Pique A., McGill R., Horwitz J. y Ringeisen B., *Chem. Rev.*, **103**, 553, 2003.
- [4] Sun X. y Kwok H., *J. Appl. Phys.*, **86**, 408, 1999
- [5] Foltyn S., Tiwari P., Dye R., Le M. y Wu X., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1848, 1993.
- [6] Sanz M., de Nalda R., Marco J., Izquierdo, J., Bañares L. y Castillejo M., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4864, 2010.
- [7] Imam H., Elsayed K., Ahmed M. y Ramdan R., *Opt. Phot. J.*, **2**, 73, 2012.
- [8] Eliezer S., Eliaz N., Grossman E., Fisher D., Gouzman I., Henis Z., Pecker S., Horovitz Y., Fraenkel M., Maman S. y Lereah, Y. *Phys. Rev. B*, **69**, 144119, 2004.
- [9] Okoshi M., Higashikawa K. y Hanabusa M., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, 1287, 2001.
- [10] Park S-M., Ikegami T. y Ebihara K., *Thin Solid Films*, **513**, 90, 2006.
- [11] Craciun V., Elders J., Gardeniers J. Y Boyd I., *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2963, 1994.
- [12] Zhao J-L., Li X-M., Bian J-M. Yu W-D. Y Gao X-D., *J. Cryst. Growth*, **276**, 507, 2005.
- [13] Chen X., Guan W., Fang G. y Zhao X., *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 1561, 2005.
- [14] Lewis L., y Perez D., *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5101, 2009.
- [15] Blank D., Koster G., Rijnders G., van Setten E., Slycke P., Rogalla H., *Appl. Phys. A*, **69**, S17, 1999.
- [16] Look D., Reynolds D., Litton C., Jones R., Eason D. y Cantwell G., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1830, 2002.
- [17] Bagnall D. , Chen Y., Zhu Z., Yao,T., Koyama S., Shen M.Y. y Goto T., *Appl. Phys. A*, **70**, 2230, 1997.
- [18] Yabuta H., Sano M., Abe K., Aiba T., Den T., Kumomi H., Nomura K., Kamiya T. y Hosono H., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 112123, 2006.
- [19] Loiseau A., Willaime F., Demoncy N., Hug G., y Pascard H., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4737, 1996.
- [20] Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. y Kong J., *Nano Letters*, **9**, 30, 2009.
- [21] Burda C., Chen X., Narayanan R. y El-Sayed M., *Chem. Rev.* **105**, 1025, 2005.
- [22] Kim K., Zhao Y., Jang H., Lee S., Kim J., Kim K., Ahn J-H., Kim P., Choi J-Y. y Hong B., *Nature*, **457**, 706, 2009.

- [23] Bulgakov A. y Bulgakova N., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, 693, 1998.
- [24] Willmott P. y Huber J., *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 315, 2000.
- [25] Kelly R. y Dreyfus R., *Surf. Sci.*, **198**, 263, 1988.
- [26] Chrisey D. y Hubler G., *Pulsed Laser Deposition of thin films*, Horwitz J. y Sprague J., capítulo 8, John Wiley and sons, 1994.
- [27] Chrisey D. y Hubler G., *Pulsed Laser Deposition of thin films*, Saenger K., capítulo 7, John Wiley and sons, 1994.
- [28] Miller J. y Haglund R., *Laser ablation and desorption*, Lowndes D., capítulo 11, 1998.
- [29] Muenchausen R., Hubbard K., Foltyn S., Estler R., Nogar N. y Jenkins C., *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 578, 1990.
- [30] Venables J., *Introduction to surface science and thin film processes*, capítulo 5, Cambridge University Press, 2000.
- [31] Hullavarad N., Hullavarad S. y Karulkar P., *J. Nanosci. Nanotech.*, **8**, 3272, 2008.
- [32] Fang X., Bando Y. y Golberg D., *J. Mater. Sci. Technol.*, **24**, 512, 2008.
- [33] Zhai T., Fang X., Li L., Bando Y. y Golberg D., *Nanoscale*, **2**, 168, 2010
- [34] Ezumi H. y Keitoku S., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 1783, 1993.
- [35] Ullrich B., Yano S., Schroeder R. y Sakai H., *J. Appl. Phys.*, **93**, 1914, 2003.
- [36] Perna G., Capozzi V., Ambrico M., Augelli V., Lingonzo T., Minafra A., Schiavulli L. y Pallara M., *Thin Solid Films*, **453**, 187, 2004.
- [37] Mahdavi S., Irajizad A. y Tilaki R. *Opt. Mater.*, **27**, 1583, 2005.
- [38] Vigil-Galán O., Vidal-Larramendi J., Escamilla-Esquivel A., Contreras-Puentel G., Cruz-Gandarilla F., Arriaga-Mejía G., Chavarría-Castañeda M. y Tufiño-Velázquez M., *Phys. Stat. Sol. A*, **203**, 2018, 2006.
- [39] Acharya K., Skuza J., Lukaszew R., Liyanage C. y Ullrich B., *J. Phys. Condens. Matter.*, **19**, 196221, 2007.
- [40] El Deeb A., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **38**, 247, 2007.
- [41] Tong X., Jiang D., Li Y., Liu Z. y Luo M., *Physica B*, **382**, 105, 2006.
- [42] Tong X., Jiang D., Liu L., Liu Z. y Luo M., *Opt. Commun.*, **270**, 356, 2007.
- [43] Tong X., Jiang D., Liu Z., Luo M., Li Y., Lu P., Yang G. Y Long H., *Thin Solid Films*, **516**, 2003, 2008.
- [44] Sanz M., López-Arias M., Marco J., de Nalda R., Amoruso S., Ausanio G., Lettieri S., Bruzzese R., Wang X. y Castillejo M., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3203, 2011.
- [45] McLaughlin M. Sakeek H., Maguire P., Graham W. y Molloy J., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1865, 1993.
- [46] Xin Z., Peaty R., Rutt H. y Eason R., *Semicond. Sci. Technol.*, **14**, 695, 1999.

- [47] Yoo Y., Osaka Y., Fukumura T., Zhengwu J., Kawasaki M., Koinuma H., Chikyow T., Ahmet P., Setoguchi A. y Chichibu S., *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 616, 2001.
- [48] Hillie K., Curren C., Swart H. *Appl. Surf. Sci.*, **177**, 73, 2001.
- [49] Yano S., Schroeder R., Sakai H. y Ullrich B., *Thin Solid Films*, **423**, 273, 2003.
- [50] Caifeng W., Qingshan L., Bo H. y Weibing L., *J. semicond.*, **31**, 033002, 2010.
- [51] Chung J., Kim W., Kim S., Song T., Park S., Lee T. y Kim C., *Phys. Scr.*, **T139**, 014018, 2010.
- [52] Ullrich B., *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **18**, 1105, 2007.
- [53] Ullrich B., Sakai H., Dushkina N., Ezumi H., Keitoku S. y Kobayashi T., *Mat. Sci. Eng. B*, **47**, 187, 1997.
- [54] Ullrich B., Sakai H., Dushkina N., Ezumi H., Keitoku S. y Kobayashi T., *Microelectron. Eng.*, **43-44**, 695, 1998.
- [55] Gong W., Zheng Z., Zheng,J., Hu X. y Gao W., *J. Appl. Phys.*, **102**, 064304, 2007.
- [56] Gong W., Zheng Z., Zheng,J., Gao W., Hu X. y Ren X., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9983, 2008.
- [57] Elazzouzi-Hafraoui S., Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama, Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. *Biomacromolecules*, **9**, 57, 2008.
- [58] Chraska T., Rey A., Berndt C., *Materials Science and Engineering*, **286**, 169, 2000.
- [59] Banerjee R., Jayakrishnan R. y Ayyub P., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **12**, 10647, 2000.
- [60] Ashfold M., Claeysens F., Fuge G. Y Henley J., *Chem.Soc. Rev.*, **33**, 23, 2004.
- [61] Zhang H., Huang F., Gilbert B., Banfield J., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13051, 2003.
- [62] Zhao P., Xiong S., Wu X. y Chu P., *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 171911, 2012.
- [63] Chin C., Takahashi H. y Morishita, T., *J. Mater. Res.*, **8**, 951,1993.
- [64] Venkatesan T., Wu X., Dutta B., Inam A., Hegde M., Hwang D., Chang C., Nazar I. y Wilkens B., *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 581, 1989.
- [65] Tu K. y Howie A., *Phil. Mag. B*, **37**, 73,1978.
- [66] Singh V., Sharma P. y Cahuhan, P. *Mater. Chem. Phys.* **121**, 202, 2010.
- [67] Arul Dhas N., Zaban A. y Gedanken A., *Chem. Mater.*, **11**, 806, 1999.
- [68] Zhao Y., Zhang Y., Zhu H., Hadjipanayis G. y Xiao J., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 6874, 2004.
- [69] Yin L-W. Bando Y., Zhan J-H., Li M-S. y Goldberg D., *Adv. Mat.* **17**, 1972, 2005.
- [70] Wagner C., Davis L., Zeller M., Taylor J., Raymond R.y Gale L., *Surf. Interface Anal.*, **3**, 211, 1981.
- [71] Cui H-N., Jia S., Meng L-J. y Teixeira, V., *Microchim. Acta*, **145**, 19, 2004.
- [72] Ishida T. y Choi N., *Langmuir*, **15**, 6799, 1999.

- [73] Marychurch M. y Morris G., *Surf. Sci.*, **154**, L251, 1985.
- [74] Xu J., Ji W., Lin J., Tang S. y Du Y., *Appl. Phys. A*, **66**, 639, 1998.
- [75] Sanz M., Walczak M., de Nalda R., Oujja M., Marco J., Rodríguez J., Izquierdo J., Bañares L. y Castillejo M., *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5206, 2009.
- [76] Millon E., Perriere J., Defourneau R., Defourneau D., Albert O. y Etchepare J., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **77**, 73, 2003.
- [77] Tong X., Jiang D., Liu Z., Luo M., Li Y., Lu, P., Yang G., Long H., *Thin Solid Films*, **516**, 2008, 2003.
- [78] Bakke J., Jung H., Tanskanen T., Sonclair R. y Bent S., *Chem. Mater.*, **22**, 4669, 2010.
- [79] Berger, L., Pamplin, B., *Properties of semiconductors*, in Weast, R. C. (ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1993.
- [80] Wang Y. y Herron N., *J. Phys. Chem.*, **95**, 525, 1991.
- [81] Gayou V., Salazar-Hernández B., Delgado Macuil R., Zavala G., Santiago P., y Oliva A., *J. Nano. Res.*, **9**, 125, 2010.
- [82] Mandal D., Hosoi H., Chatterjee U. y Tahara T., *J. Chem. Phys.*, **130**, 034902, 2009.
- [83] Willmott P. y Antoni F., *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1394, 1998.
- [84] Anders A., *Surf. Coat. Technol.*, **121**, 319, 1999.
- [85] Henley S., Ashfold M. y Pearce S., *Appl. Surf. Sci.*, **217**, 68, 2003.
- [86] Radhakrishnan G. y Adams P., *Appl. Phys. A*, **69**, S33, 1999.
- [87] György E., Mihailescu I., Kompitas M. y Giannoudakos A., *Appl. Surf. Sci.*, **195**, 270, 2002.
- [88] Chiba H., Murakami K., Eryu O., Shihoyama K., Mochizuki T. y Masuda K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L732, 1991.
- [89] Kelly R. y Miotello A., *Appl Surf Sci.*, **96**, 205, 1996.
- [90] Singh K., Bhattacharya D. y Narayan J., *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2022, 1990.
- [91] Leung K., Tang C. y Deshazer L., *Thin Solid Films*, **34**, 119, 1976.
- [92] Palik E. *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, 1997.
- [93] Álvarez-Ruiz, J.; López-Arias, M.; de Nalda, R.; Martín, M.; Arregui, A.; Bañares, L. *Appl. Phys. A*, **95**, 681, 2009.
- [94] Anisimov S., Kapeliovich B. y. Perel'man T, *Sov. Phys. JETP* **39**, 375, 1994.
- [95] Wellershoff S., Holthfeld J., Güdde J., y Matthias E., *Appl. Phys. A*: **69**, S99 , 1999.
- [96] Güdde J., Holthfeld J., Müller J., y Matthias E., *Appl. Surf. Sci.*, **127**, **40** 1998.
- [97] Furusawa K., Takahashi K., Kumagai H, Midorikawa K., y Obara M., *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **69**, S359, 1999.

- [98] Perrière J., Boulmer-Leborgne C., Benzerga R. y Tricot S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 7069, 2007.
- [99] Srinivasan y R. Braren B., *Chem. Rev.*, **89**, 1303, 1989.
- [100] Gámez F., Plaza-Reyes A., Hurtado P., Guillén E., Anta J., Martínez-Haya B., Pérez S., Sanz M., Castillejo M., Izquierdo J. y Bañares L., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17409, 2010.
- [101] Walczak M., Oujja M., Marco J., Sanz M. y Castillejo M., *Appl. Phys. A*, **93**, 735, 2008.
- [102] Sanz M., Castillejo M., Amoroso S., Ausiano G., Bruzzese R. y Wang X., *Appl. Phys. A*, **101**, 639, 2010.
- [103] Claeysens F., Ashfold M., Sofoulakis E., Ristoscu C., Anglos D. y Fotakis C. *J. Appl. Phys.*, **91**, 6162, 2002.
- [104] Brewer P., Zinck J. y Oison G., *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2526, 1990.
- [105] Zhu Y., Shen Z., Lim Y., Zang H., Liu Y. y Wee A., *J. Phys.: Conf. Ser.*, **28**, 127, 2006.
- [106] Nanda J. y Sarma D., *J. Appl. Phys.*, **90**, 2504, 2001.
- [107] Sun H. y Mu J., *J. Disp. Sci. Technol.*, **26**, 719, 2005.
- [108] Orii T., Kaito S., Matsuishi K., Onari S. y Arai T., *J. Phys.: Condens. Matter.*, **14**, 9743, 2002.
- [109] Higuchi S. y Hanabusa M., *Appl. Surf. Sci.*, **238**, 154, 2000.
- [110] Lu H., Chu S. y Tan S., *J. Crystal Growth*, **269**, 385, 2004.
- [111] Hiramatsu H., Ohta H., Hirano M. y Hosonohe H., *Solid State Commun.*, **124**, 411, 2002.
- [112] Mandal D. y Chatterjee U., *J. Chem. Phys.*, **126**, 134507, 2007.

Conclusiones

En este trabajo se han caracterizado las plumas de ablación de los materiales semiconductores CdS y ZnS a través de estudios de espectroscopia de emisión óptica, espectrometría de masas, generación de armónicos y deposición por láser pulsado, y se han determinado los umbrales de ablación de ambos materiales sólidos. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

- La caracterización de las plumas de ablación de ambos semiconductores se llevó a cabo a través de la determinación de sus umbrales de ablación, que se encontraron en la región $0.1\text{-}0.3\text{ J/cm}^2$, y mediante su estudio por espectroscopia de emisión óptica y espectrometría de masas bajo irradiación con pulsos de ns y fs. Ambas técnicas permitieron detectar e identificar las especies presentes en la pluma. Los resultados de espectroscopia de emisión óptica permitieron además calcular los parámetros termodinámicos de temperatura (en la región $5000\text{-}10000\text{ K}$) y densidad electrónica de las plumas de ablación en ambos regímenes de duración de pulso. Valores típicos para esta última se sitúan alrededor de 10^{15} cm^{-3} , lo cual es compatible con un régimen de frecuentes colisiones electrónicas. La espectrometría de masas por su parte permitió investigar la tendencia a la agregación de ambos semiconductores. La ablación en el visible con pulsos de ns resultó ser la más efectiva en la generación de agregados de ambos materiales, y pudo comprobarse un mayor grado de ionización y atomización con irradiación en la región ultravioleta, una tendencia observada asimismo con pulsos ultracortos en todas las regiones espectrales estudiadas. ZnS presentó en el UV y el visible una mayor tendencia a la agregación que CdS.
- La generación de armónicos en plasmas de ablación de los semiconductores CdS y ZnS nos ha ofrecido la posibilidad de estudiar el comportamiento óptico no lineal de un medio complejo y multicomponente. La generación del tercer armónico de un pulso fundamental (1064 nm) sirvió como método de inspección de las distintas poblaciones presentes en la pluma. Tanto CdS como ZnS mostraron dos poblaciones diferenciadas responsables de la emisión armónica a distintos tiempos. En el caso de la ablación de ZnS a 532 nm , se detectó una tercera componente responsable también de la generación de emisión armónica. El cálculo de las velocidades de estas poblaciones junto con los estudios de masas previos permitieron asignar la primera población a

átomos, la segunda a agregados de tamaño medio y la tercera, solamente observada en ZnS a 532 nm, a nanopartículas. Las eficiencias obtenidas para la generación del tercer armónico en estos plasmas de ablación se sitúan en la región de 10^{-4} . La exploración espacial en dos dimensiones de la generación de armónicos permitió además encontrar que en estas plumas de semiconductores se da un efecto de estrechamiento angular en que, por colisiones, la componente pesada es angularmente más estrecha que la componente ligera.

- En los experimentos de PLD, la ablación láser se empleó como fuente de nanopartículas que fueron utilizadas en la fabricación de depósitos. Esta técnica de Deposición por Láser Pulsado nos ha permitido controlar el tamaño, la forma y la estructura de los depósitos fabricados, lo que proporciona depósitos con diferentes características en función de las condiciones de ablación de los materiales. Variando la longitud de onda de ablación, la temperatura del sustrato y el número y la duración de los pulsos se obtuvieron depósitos con diferentes propiedades. El efecto de estos parámetros en la estructura superficial de los depósitos fue caracterizado por Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM) y de Fuerza Atómica (AFM). La cristalinidad se investigó mediante Difracción de Rayos X (XRD) y su estequiometría mediante Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS). Sus propiedades ópticas se analizaron mediante absorción UV-Vis y fotoluminiscencia.

- Empleando irradiación con pulsos de femtosegundos, localizamos un régimen en el que se obtenían nanopartículas aisladas sobre el sustrato, para el que se comprobó que no se observaba una tendencia a aumentar el tamaño de nanopartícula frente el número de pulsos. Esto permitió caracterizar las primeras fases de crecimiento de las películas. Las estructuras observadas en este caso se sitúan en la frontera de tamaños para los que podría ser esperable algún efecto de confinamiento sobre sus propiedades, situándose los menores tamaños promedio en diámetros de unos 10 nm y alturas de 2 nm. Por irradiación mantenida, finalmente se crecen películas cuya superficie posee rugosidad a distintas escalas.

- Los depósitos de películas finas obtenidos consistieron en películas nanoestructuradas bajo irradiación con pulsos de femtosegundos y nanosegundos. Sobre esta superficie, se encontraron agregados de mayor tamaño (en torno a 100 nm) para todas las condiciones de irradiación, excepto con pulsos de nanosegundos en el ultravioleta. Estas son por tanto las mejores condiciones para obtener las superficies morfológicamente más homogéneas, tanto para CdS como para ZnS. La estructura superficial mostró rugosidad a una escala de unos 30 nm, con mayor heterogeneidad en las distribuciones para ZnS que para CdS, y también por irradiación en el visible frente a ultravioleta.

- Los estudios de cristalinidad mostraban en general picos definidos en muestras crecidas en el visible, mientras que para muestras crecidas en el UV la relación señal/ruido era peor, en ocasiones insuficiente para asignar a picos XRD conocidos. Esta observación apoya la idea de que la distribución de partículas en el proceso de ablación inicial en el visible contiene numerosos agregados de tamaño importante que conservan la estructura del material original. Los análisis mostraron que con pulsos de nanosegundos los depósitos presentaron una estructura cristalina equivalente a la de la muestra, preservándose la estructura hexagonal en los depósitos de CdS, y la estructura cúbica en los de ZnS. Este mismo resultado se obtuvo con pulsos de femtosegundos en la región visible. Sin embargo, en régimen de femtosegundos, en la región ultravioleta, se observaron indicios de la presencia de la fase cúbica en depósitos de CdS. Esto sugiere que las plumas más atomizadas, y con mayor contenido en energía cinética, características de la irradiación ultravioleta, producen estructuras más pequeñas, y permiten cambios en la estructura microcristalina.

- Los espectros XPS de las películas nanoestructuradas crecidas con pulsos de femtosegundos mostraron depósitos con una estequiometría 1:1 para la irradiación visible, mientras que la irradiación en el UV puso de manifiesto depósitos con un exceso o defecto de S.

- Los espectros de absorción UV-Vis de los depósitos de películas finas fabricados con pulsos de fs no mostraron diferencias significativas entre el UV y el visible, sin corrimientos espectrales respecto al material masivo

asociados a efectos de confinamiento. Los espectros de fotoluminiscencia de las películas de ambos materiales presentaron dos bandas que fueron atribuidas a diferentes rutas de decaimiento, tanto en el borde de la banda como desde estados de defectos.

Lista de publicaciones

Publicaciones relacionadas con esta memoria

- Álvarez J., López-Arias M., de Nalda R. y Martin M., CdS plume composition and dynamics of neutral species upon ablation with 532 nm laser light, *Applied Physics A*, **92**, 831, 2008.
- Álvarez J., López-Arias M., de Nalda R., Martin M., Arregui A. y Bañares L., Generation of CdS clusters using laser ablation: the role of wavelength and fluence, *Applied Physics A*, **95**, **681**, 2009.
- Sanz M., López-Arias M., Marco J., de Nalda R., Amoroso S., Giovanni Ausanio, Lettieri S., Bruzzese R., Wang X. y Castillejo M., Ultrafast Laser Ablation and Deposition of Wide Band Gap Semiconductors, *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 3203, 2011.
- Sanz M., López-Arias M., Rebollar E., de Nalda R. y Castillejo M., Laser ablation and deposition of wide bandgap semiconductors: plasma and nanostructure of deposits diagnosis, *Journal of Nanoparticle Research*, **13**, 6621, 2011.
- de Nalda R., López-Arias M., Sanz M., Oujja M. y Castillejo M., Harmonic generation in ablation plasmas of wide bandgap semiconductors, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 10755, 2011.
- López-Arias M., Oujja M., Sanz M., de Nalda R., Ganeev R. y Castillejo M., Generation of low-order harmonics in laser ablation plasmas, *Molecular Physics*, **110**, 1651, 2012.

Otras publicaciones

- Oujja M., de Nalda R., López-Arias M., Torres R., Marangos J. y Castillejo M., CaF₂ ablation plumes as a source of CaF molecules for harmonic generation, *Physical Review A*, **81**, 043841, 2010.
- Ganeev R., Hutchison C., Siegel T., López-Arias M., Zaïr A. y Marangos J., High-order harmonic generation from metal plasmas using 1 kHz laser pulses, *Journal of Modern Optics*, **58**, 819, 2011 .
- López-Arias M., Oujja M., Sanz M., Ganeev R., Boltaev G., Satlikov N., Tugushev R., Usmanov T. y Castillejo M., Low-order harmonic generation in metal ablation plasmas in nanosecond and picosecond laser regimes, *Journal of Applied Physics*, **111**, 043111, 2012.
- Jadraque M., Evtushenko A., Ávila-Brandé D., López-Arias M., Lorient V. , Shukhov Y., Kibis L., Bulgakov A. Y Martín M., Co-doped ZnS clusters and nanostructures produced by Pulsed Laser Ablation, *Journal of Physical Chemistry C*, aceptado.